



TITLE:

ひもの統計力学(講義ノート)

AUTHOR(S):

田中, 文彦

CITATION:

田中, 文彦. ひもの統計力学(講義ノート). 物性研究 1991, 56(1): 1-93

ISSUE DATE:

1991-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94495>

RIGHT:

講義ノート

ひもの統計力学

田中 文彦 (東京農工大・教養)

(1991年1月7日受理)

目次

はじめに

第1章 高分子の状態とその間の転移

第2章 高分子溶液の特性

第3章 1本鎖の統計力学

第4章 高分子溶液の格子理論、Flory-Huggins の理論

第5章 高分子溶液のスケーリング則

第6章 高分子溶液の構造形成(会合とゲル化)

まとめ

付録:問題の解答

参考文献

* TANAKA Fumihiko, 1989. 12.20 ~ 12.22 at Department of Physics, Kyushu University

* 講義ノート作成者:九大・理、古賀 毅、中原 明生

はじめに

この講義ではこれから高分子を勉強しようという人を念頭において基本的な事から話すことにする。主として高分子の static な側面を解説し、dynamics には簡単に触れるだけにする。

第1章 高分子の状態と状態間の転移

初めに高分子の物質相としての状態にはどのようなものがあるかを概観する。図1-1にそれをまとめてある。まず一番自由度が解放された状態である溶液(solution)があり、そこから溶媒を抜いた融液(melt)もこれに含めておく。この状態では高分子は絡み合いながら熱運動をしていて、分子のセグメントや重心の運動の自由度がある。一方運動の止まった結晶(crystal)状態があるが、高分子の結晶では分子が大きいために完全に並びきれずに、結晶化している所とアモルファスの部分があるのが一般的である。どれくらい結晶化しているかは結晶化度(degree of crystallinity) θ によって示される。この2つの状態間の転移は一次転移で、温度、濃度、溶媒の変化によって転移が起こる。転移を可能にする制御パラメータを図中の矢印の上に示してある。下付きの添字は転移の次数を表すことにする*。この他に分子運動が凍結しているガラス状態もある。しかし高分子に特有なのは熱運動の自由度が完全に解放された状態と凍結された状態の中間の状態があることで、ゴムやゲルはこれに属する。ゴム(ゲル)状態では架橋(cross-linking)によって部分的に自由度が止められていて、並進の自由度はないが部分鎖の熱運動は許されている。ゴムやゲルはレオロジーの分野で古くから研究されている。この講義では溶液、融液を中心に話を進めるが、自然にゴム、ゲル状態の方向に発展するように整理してある。

* 不明なもの、条件によるものは次数を示していない。

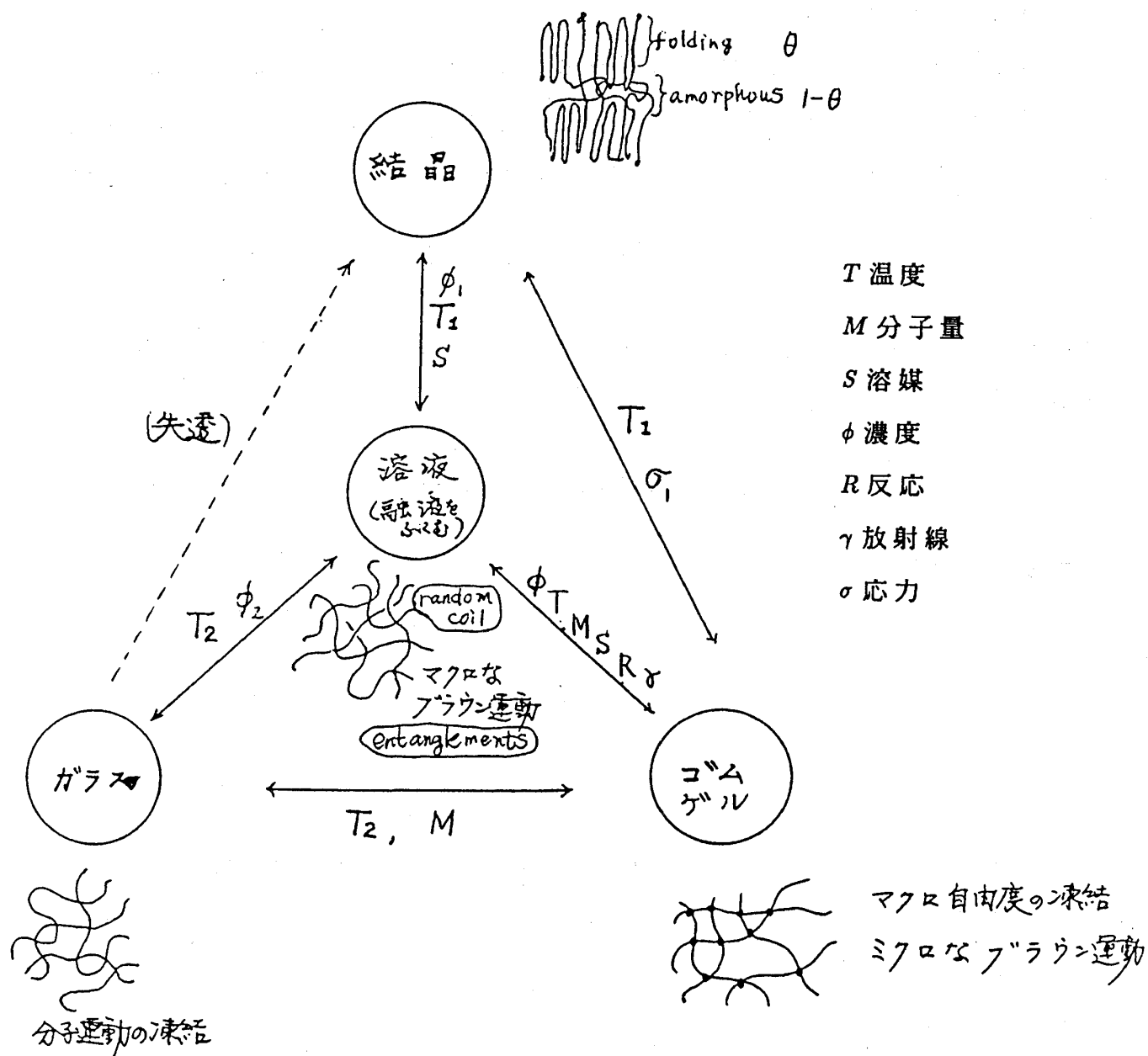


図 1-1 高分子の状態とその間の遷移

第2章 高分子溶液の特性

ここでは高分子溶液の性質を理論にあまり立ち入らないで概観する¹⁾。

(1) 蒸気圧 (vapor pressure)

溶媒と蒸気が平衡になっている系を考える。液相の圧力を p_0^0 としよう。ここで下付きの添字は成分を表し、0は溶媒を意味する。また上付きの添字の0は純溶媒であることを表している。気体を理想気体であるとするとき平衡の条件は

$$\mu_0^0(T, p) = \mu_0^*(T) + RT \ln p_0^0, \quad (2.1)$$

となる。次に溶媒に高分子をモル分率で x_1 モル溶かしたときの平衡の条件は、溶媒の蒸気圧を p_0 とすると

$$\mu_0(T, p, x_1) = \mu_0^*(T) + RT \ln p_0, \quad (2.2)$$

である。この差をとると

$$\Delta\mu_0(T, p) \equiv \mu_0 - \mu_0^0 = RT \ln \frac{p_0}{p_0^0}, \quad (2.3)$$

となる。ここで高分子を溶かしたことによって生じた溶媒蒸気圧の変化(比)

$$a_0 \equiv \frac{p_0}{p_0^0}$$

を活動度 (activity) という。図2-1に示してあるように低分子では点線のような a_0^0 と x_1 の線形の関係が成立つ。これを Raoult の法則という。高分子では Raoult の法則からのズレが大きい。

(2) 浸透圧 (osmotic pressure)

図2-2の様に溶媒分子は通すが溶質分子は通さない半透膜で溶媒と溶液を区切っておくと、平衡状態では溶液の方が圧力が高くなる。この圧力差を浸透圧といい、 π で表す。浸透圧は溶質の分子運動による圧力への付加分と考えられる。平衡の条件は溶媒の出入りは自由であるから

$$\mu_0^0(T, p) = \mu_0(T, p + \pi), \quad (2.4)$$

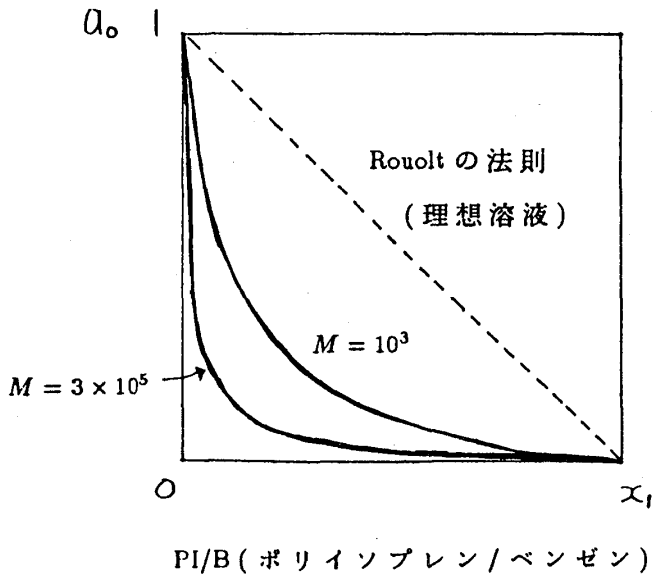


図 2-1

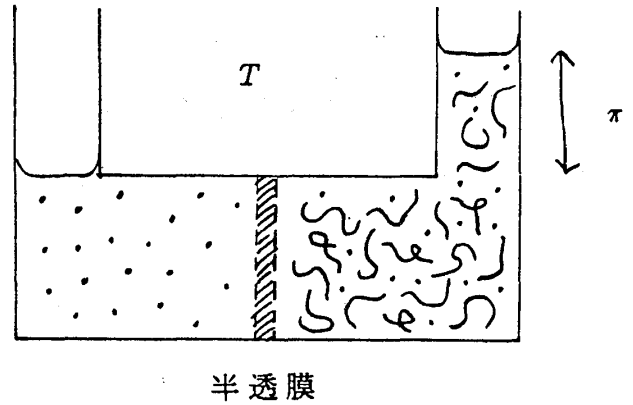


図 2-2

で与えられる。浸透圧は小さいとして展開すると

$$\mu_0^0(T, p) = \mu_0(T, p) + \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right)_T \pi + \dots, \quad (2.5)$$

となる。ここで $(\partial \mu_0 / \partial p)_T$ は溶媒のモル体積 V_0 であり、これはほぼ純溶媒のモル体積 V_0^0 に等しい。よって

$$\pi = -\frac{\Delta \mu_0}{V_0^0}, \quad (2.6)$$

と書いて、化学ポテンシャルから浸透圧が分かる。これを重量濃度 c で展開すると

$$\pi = RT \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \right), \quad (2.7)$$

となる。右辺の括弧の中の第一項は濃度を分子量 M で割っているのが単位体積当りのチェーンの数である。係数 A_m を第 m ビリアル係数という。第一項までなら理想気体の状態方程式と同じで、これを van't Hoff の法則という。高分子では分子量が大きいので第一項は小さい。よって第二項以下が重要になる。この表式を c で割って、 $c=0$ に外挿すれば RT/M つまり分子量が分かり、この時、直線の傾きから A_2 が分かる。図 2-3(a) にポリスチレン/シクロヘキサン溶液の実

験結果を示しているが、温度を下げると直線の傾き(つまり A_2)が正から負に変わっている。 A_2 は分子量と温度の関数になっているが、特に $A_2(M, T) = 0$ になる温度を Θ 温度という。一般に高分子でも低分子の場合と同様に、高温では分子間の斥力相互作用の効果が強く、低温では引力相互作用の効果の方が強くなる。その境目で斥力相互作用と引力相互作用の熱力学的効果が釣り合ったところが Θ 温度なのである。 Θ 温度は気体論でてくるボイル温度に対応している。

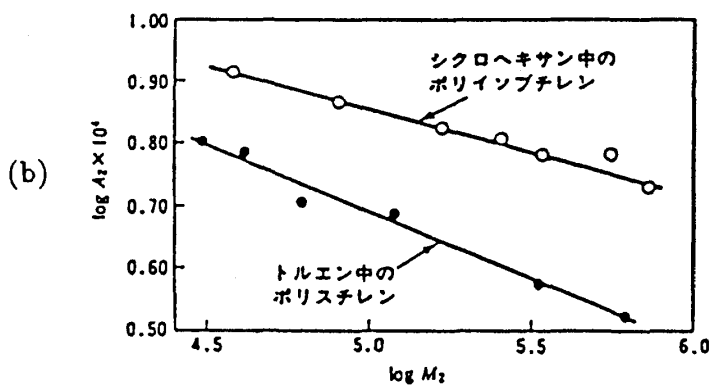
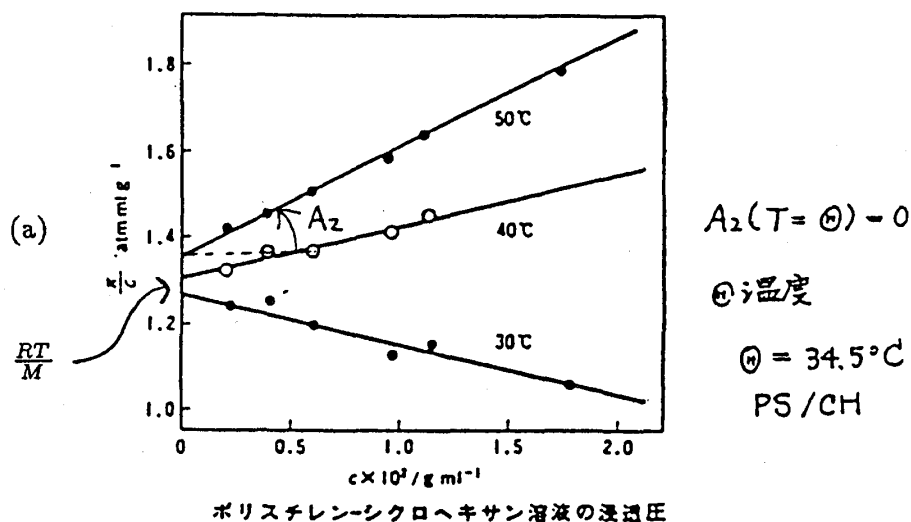


図 2-26 A_2 の分子量に対する変化 $[A_2] = \text{mol} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$

図 2-3 浸透圧と第2ビリアル係数

図 2-3(b) には A_2 の分子量依存性を示してある。これから

$$A_2 \propto M^{-a}, \quad (2.8)$$

というベキの関係があることが分かる。このベキ乗則を理解する為には、剛体球とのアナロジーを思い浮かべればよい。半径 R の剛体球の二体の相互作用は図 2-4(a) の様に球 1 があるために球 2 が入れないという排除体積効果に他ならず、 A_2 は排除球の体積と見積ることができる*：

$$A_2 = \frac{4\pi}{3}(2R)^3 \frac{1}{M^2}. \quad (2.9)$$

高分子の場合には高分子は図 2-4(b) のように半径 R_F 程度に広がっている (次章で詳しく述べる) ので、

$$A_2 = \frac{4\pi}{3}(2R_F)^3 \frac{1}{M^2}, \quad (2.10)$$

となる。もし R_F と M の間に

$$R_F \propto M^\nu, \quad (2.11)$$

という関係があれば

$$A_2 \propto M^{3\nu-2}, \quad (2.12)$$

となり、式 (2.8) から $a = 2 - 3\nu$ である。剛体球では $\nu = 1/3$ なので $a = 1$ となる。高分子の実験では $a = 0.1 \sim 0.5$ が得られている。次章で見るように高分子では $\nu = 1/2$ や $\nu = 3/5$ という値をとるので大体実験に合う。

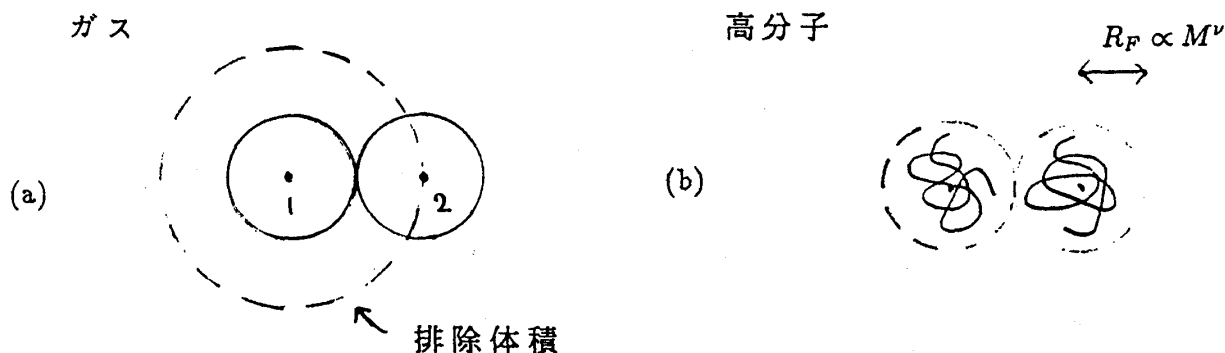


図 2-4 排除体積

* M^2 で割ってあるのは (2.7) の展開が数濃度ではなく重量濃度で定義されているからである。

(3) 粘性率 (viscosity)

図 2-5 の様に y 軸に垂直な平行平板の間に溶液をいれて、上面の x 方向にずり応力 σ_{xy} をかける。 σ_{xy} は y 軸に垂直な平面に x 軸方向に働く単位面積当りの力である。応力が小さいときには

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y}, \quad (2.13)$$

という関係が成り立つ。ここで η を粘性率という。 η_0 を溶質の粘性率とすると

$$\eta_{sp} \equiv \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (2.14)$$

を比粘性率 (specific viscosity) という。通常はこれを濃度で割った量で η_{red} (reduced viscosity) を定義し、それを濃度で展開する:

$$\begin{aligned} \eta_{red} &\equiv \frac{\eta_{sp}}{c} \\ &= [\eta] + k_2 c + k_3 c^2 + \dots, \end{aligned} \quad (2.15)$$

第一項、第二項、... はそれぞれ一分子、二分子、... の相互作用の効果を表している。希薄溶液の極限 $c=0$ に外挿した時の値

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}, \quad (2.16)$$

を固有粘性率 (intrinsic viscosity) または極限粘度数 (limiting viscosity number) という。これは溶質分子 1 個と溶媒との摩擦による粘性率への寄与と考えられる。次に、溶質 2 分子間の流体力学的相互作用を表す

$$k_H \equiv \frac{k_2}{[\eta]^2}, \quad (2.17)$$

で定義される無次元量 k_H は Huggins の定数と呼ばれる。

$[\eta]$ は実験的には次式のような分子量依存性を示す:

$$[\eta] = KM^a. \quad (2.18)$$

高分子では $a = 0.5 \sim 0.8$ である。これは Mark-Houwink の式 (1938) と呼ばれる。これを理解するためには再び剛体球の系を考えるとよい。剛体球の実の体積を ω 、

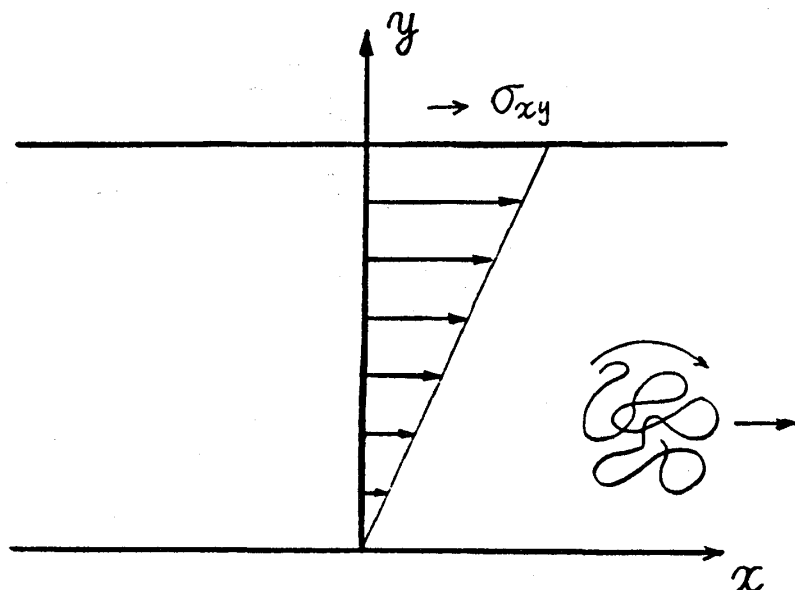


図 2-5 粘性

質量を m 、数を N とする。系の体積を V とすると剛体球の体積分率は $\phi \equiv \omega N/V$ となる。この時の粘性率は

$$\eta = \eta_0(1 + \kappa_1 \phi + \kappa_2 \phi^2 + \cdots), \quad (2.19)$$

と展開でき、展開係数の詳細な計算がある。例えば Einstein (1906) によると $\kappa_1 = 2.5$ であり、 κ_2 は現在でも論議があるが、Batchelor and Green (1972) によると $\kappa_2 = 7.6$ である。これから

$$[\eta] = 2.5 \frac{\omega}{m} \propto M^0$$

となり、これはサイズ、つまり分子量に依らない。

高分子の場合には図 2-6 で点線で示しているように外部の流れが侵入してこない領域を考えることができる。これを流体力学的にみた等価球といい、この半径を R_H とする。 R_H は鎖の末端間の平均距離 $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ に比例する。高分子を体積

$$v_H = \frac{4\pi}{3} R_H^3, \quad (2.20)$$

の球に置き換えると、

$$\begin{aligned} [\eta] &= 2.5 \frac{v_H}{m} \\ &= \Phi \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} \sqrt{M} \alpha^3, \end{aligned} \quad (2.21)$$

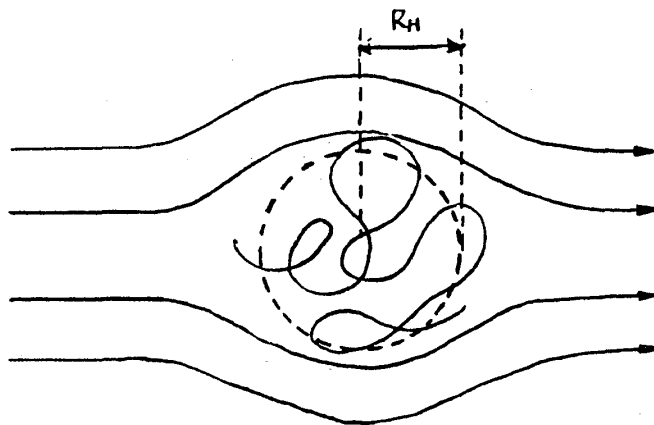


図 2-6 流体力学的等価球

となる。 Φ は物質によらないユニバーサルな数である。ここで $m = M/N_A$ (N_A は Avogadro 数) の関係を使った。また $\langle r^2 \rangle$ は高分子鎖の末端間距離の二乗平均で、 $\langle r^2 \rangle_0$ はガウス鎖(次章参照)についての末端間距離の二乗平均である。 α は

$$\alpha \equiv \sqrt{\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0}} \propto M^{\nu-1/2}, \quad (2.22)$$

で定義されていて膨張因子 (expansion factor) と呼ばれる。式 (2.18) と比べると

$$K = \Phi \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2}, \quad (2.23)$$

となる。 $(\langle r^2 \rangle_0 / M)^{3/2}$ は分子量に依らない物質定数である。これらから $\nu = 3/5$ とすると

$$a = \frac{1}{2} + 3\left(\nu - \frac{1}{2}\right) = 3\nu - 1 = \frac{4}{5}, \quad (2.24)$$

となり、実験とよく合う。

(4) 拡散及び沈降

角速度 ω の超遠心機に溶液をかける。 ω が小さいときには図 2-7(a) の様なプロファイルで平衡に達する。これは濃度勾配による拡散の流束 J_D と遠心力による流束 J_s が釣り合うからである。 ω を大きくしていくと図 2-7(b) のようにシャー

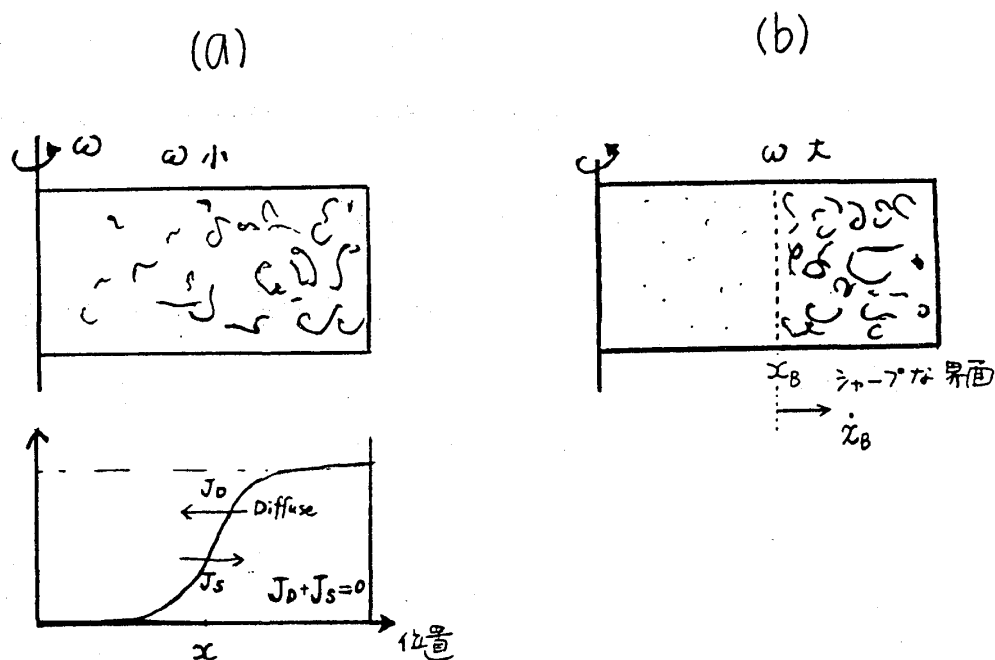


図 2-7 拡散と沈降

な界面ができる。界面の位置を x_B とすると、界面は一定速度 \dot{x}_B で動いていく。これを加速度で割った量

$$s \equiv \frac{\dot{x}_B}{x_B \omega^2}, \quad (2.25)$$

を沈降係数 (sedimentation coefficient) という。拡散流束 J_D は

$$J_D = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2.26)$$

と表される。但し D は拡散係数である。拡散係数 D は一般に濃度に依存するが、低濃度ではトレーサー拡散係数 (1 粒子のブラウン運動による拡散係数) D^* にはほぼ等しい。トレーサー拡散係数は Einstein の関係から移動度 μ 、もしくは摩擦係数 f_t から知る事ができる:

$$\begin{aligned} D(c) &\simeq D^* \\ &= \mu kT \\ &= \frac{kT}{f_t}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

* 添字の t は並進 (translation) 運動に関する摩擦であることを示す。摩擦係数にはこの他に回転 (rotation) 運動に対する f_r がある。

遠心力による流れ J_s は s を使って

$$J_s = (s\omega^2 x)c, \quad (2.28)$$

と書ける。この系で一分子の運動方程式に表れる力は摩擦力と遠心力からなり

$$m(1 - v\rho_0)\frac{d^2x}{dt^2} = m(1 - v\rho_0)\omega^2 x - f_t \frac{dx}{dt}, \quad (2.29)$$

と書ける。ここで v は分子比容 (単位質量当りの体積)、 ρ_0 は溶媒密度である。

これから終端速度は $\dot{x} = 0$ より

$$\dot{x} = \frac{m(1 - v\rho_0)}{f_t} \omega^2 x, \quad (2.30)$$

と求まり、沈降係数は

$$s = \frac{m(1 - v\rho_0)}{f_t}, \quad (2.31)$$

となる。従って s から摩擦係数が分かる。拡散係数と沈降係数を別々に測定して摩擦係数を消去すると式、

$$M = \frac{sRT}{D^*(1 - v\rho_0)}. \quad (2.32)$$

から分子量を決めることができる。これを Svedberg の式という。

尚、剛体球では並進に対する摩擦係数は

$$f_t = 6\pi\eta_0 R, \quad (2.33)$$

となり、回転に対する摩擦係数は

$$f_r = 8\pi\eta_0 R^3, \quad (2.34)$$

となる事が知られている。

問題 1

ポリアクリル酸 (PA/W) では $D^* = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ である。1cm 動くのにかかる時間はどれくらいになるか。

第3章

1 本鎖の統計力学

ここまでは高分子溶液の性質を概観してきたが、次に高分子を統計力学的に取り扱う事を考えよう。ここでは1本鎖の統計力学を考える⁴⁾。平衡状態の統計力学では配位分配関数が分かればよいのだが、これを計算するために高分子のモデルとして、構成要素が線状に $n+1$ 個つながった物を考える(図3-1)。ここでは内部の配位だけしか考えないので全体が並進するようなモードは考えない。そこで図3-1のような座標系を採ることにする。1端を原点に固定し j 番目のモノマーの座標を \vec{x}_j 、 j 番目と $j-1$ 番目のボンドベクトルを \vec{l}_j 、他端の位置ベクトルを \vec{R} とする。この時分配関数は温度 T 、 \vec{R} 、 n の関数になる。ここではある \vec{R} の時にとりうる配位について分配関数を求めることにする。この配位分配関数は次のように書ける：

$$Z(T, \vec{R}, n) = \int_{\vec{x}_n = \vec{R}} d\vec{x}_1 \cdots d\vec{x}_n e^{-\beta(U+V)} \prod_{j=1}^n \tau(\vec{l}_j), \quad (3.1)$$

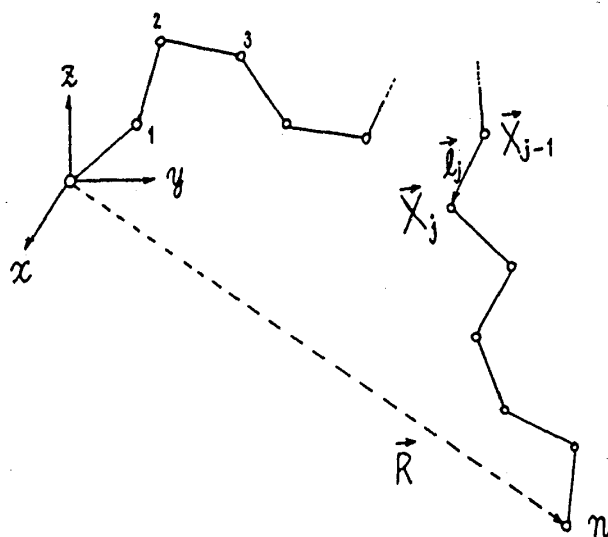


図3-1 高分子のモデル

ここで τ は一本の鎖でつながっているという効果を表している。また \vec{l}_j はボンドベクトル

$$\vec{l}_j = \vec{X}_j - \vec{X}_{j-1}$$

である。 U は鎖に沿って考えたとき近接したモノマー間に働く「近接相互作用」であり、 V は空間的には近接しているが、鎖に沿って離れたモノマー間に働く「遠隔相互作用」である。この講義では、 $U=0$ 、 $V=0$ の時「理想鎖」と呼ぶことにする。次にこの理想鎖の統計的性質を述べる。

3-1 : 理想鎖の統計的性質

鎖の統計物理ではミクロなモデルから出発すると大変難しいので粗視化した鎖のモデルを考える。以下幾つかの鎖のモデルを紹介する。

(1) ランダムフライト (random flight : RF) モデル

このモデルは、ボンド長一定 a で角度の制限の無いモデルであり(図3-2)、この時 τ は次のように書ける。

$$\tau(\vec{l}) = \frac{1}{4\pi a^2} \delta(l - a). \quad (3.2)$$

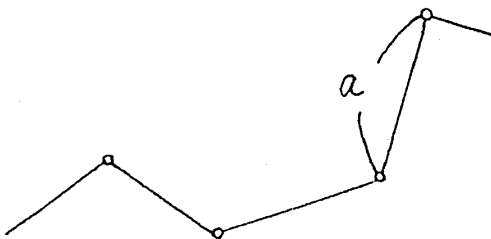


図 3-2 ランダムフライトモデル

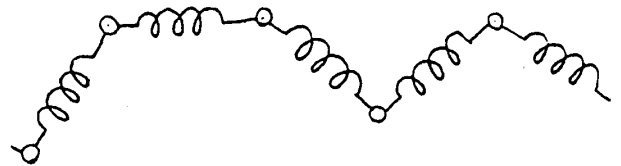


図 3-3 バネビーズモデル

(2) バネビーズ (beads on spring : BOS) モデル

これは玉がバネでつながったモデルであり、ボンド長も一定ではない(図3-3)。このモデルでは τ は

$$\tau(\vec{l}) = \frac{1}{(\frac{2}{3}\pi a^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3l^2}{2a^2}\right). \quad (3.3)$$

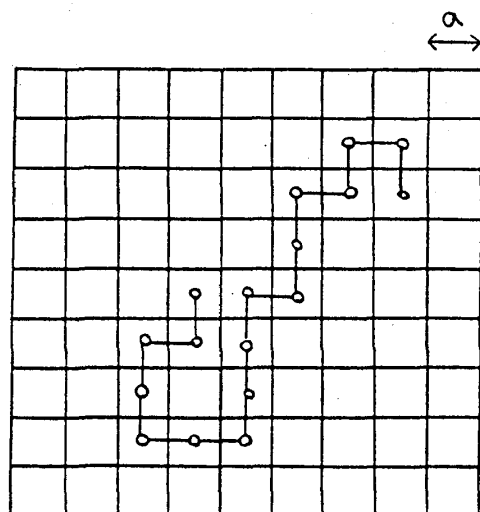


図 3-4 格子モデル

と書ける。ここで

$$\langle l^2 \rangle = a^2$$

である。さて、ここでこのモデルの連続体モデルを考えてみよう。すなわち $\vec{X}_i \rightarrow \vec{X}(s)$ 、 $L = na = \text{const.}$ 、 $n \rightarrow \infty$ 、 $a \rightarrow 0$ 、 $s \equiv ia$ とすると、 τ は次のように経路積分の形に書ける：

$$\prod_j \tau(l_j) d\vec{X}_1 \cdots d\vec{X}_n \rightarrow \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3n/2} d\vec{X}_1 \cdots d\vec{X}_n \exp \left(-\frac{3n}{2a} \int_0^L \left(\frac{d\vec{X}}{ds} \right)^2 ds \right). \quad (3.4)$$

多くの鎖の系を考えるとときにはこのような連続体モデルを考えたほうが便利である。

(3) 格子モデル

空間を格子に切ってその上に chain を並べていく (図 3-4)。この時 τ は次のように書ける。

$$\tau(\vec{l}) = \sum_{\vec{s}} p(\vec{s}) \delta(\vec{l} - a\vec{s}). \quad (3.5)$$

ここで a は格子の間隔、 $p(\vec{s})$ は重み、 \vec{s} は座標方向の単位ベクトルであり、立方格子の時は

$$\vec{s} = \pm \vec{e}_x, \pm \vec{e}_y, \pm \vec{e}_z, \quad (3.6)$$

となる。等方系の場合には τ は

$$\tau(\vec{l}) = \frac{1}{z} \sum_{\vec{s}} \delta(\vec{l} - a\vec{s}), \quad (3.7)$$

と書ける。ここで z は配位数、すなわち最隣接格子点の数である。

単一の鎖の場合には random flight model でかなりの事が分かるが、多数の鎖の場合には格子モデルのような思い切った近似をしなければ明解な結果は得られない。

これらのモデルを使って分配関数を計算すれば理想鎖の統計的性質が分かる。一般に分配関数は

$$Z(\vec{R}) = e^{-\beta F(\vec{R})}, \quad (3.8)$$

と書ける。ここで $F(\vec{R})$ は自由エネルギーである。例えばこれを \vec{R} で微分すると末端に働く力、張力 \vec{f} が得られる

$$-\frac{\partial F}{\partial \vec{R}} = \vec{f}. \quad (3.9)$$

既に紹介した3つのモデルを使って $Z(\vec{R})$ を求めると、何れも次のような形にまとめることができる：

$$Z(\vec{R}) = \exp \left[-\frac{3R^2}{2na^2} \left(1 + C_1 \left(\frac{R}{na} \right)^2 + C_2 \left(\frac{R}{na} \right)^4 + \dots \right) \right]. \quad (3.10)$$

ここで na は chain を全部伸ばした時の伸びきりの長さである。 C_1 、 C_2 等は数定数。

問題2

3つのモデルについて C_1 、 C_2 を求めよ。

(3.10) 式第1項は3つのモデルとも同じ形に書けるが、この講義では $R/na \ll 1$ の時を考え、第二項以下を無視する。これをガウス鎖 (Gauss chain) と呼ぶことにする。末端ベクトルの分布関数 $P(\vec{R})$ は

$$P(\vec{R}) = \frac{Z(\vec{R})}{\int Z(\vec{R}) d\vec{R}}, \quad (3.11)$$

で定義され、ガウス鎖の時は

$$P_0(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi na^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3R^2}{2na^2}}, \quad (3.12)$$

となる。以下では下付きの添字0はガウス鎖を表すものとする。この場合にはいろいろな量が簡単に計算できる。例えば末端間距離の二乗平均は

$$\langle R^2 \rangle_0 = na^2 \propto n \propto M. \quad (3.13)$$

とかけて、分子量に比例することが分かる。ここで $\langle \dots \rangle_0$ はガウス鎖についての平均を表している。もちろん R が na に近づくとこの近似はよくない。例えばゴム弾性で伸びきりに近い大変形が起きるような場合にはガウス鎖の近似は使えない。しかし非常に取扱が簡単なのでガウス鎖を出発点とする場合が多い。

ここまでの議論では末端間ベクトルの分布だけを考えたが、今度は任意の二点 i, j 間のベクトル \vec{r}_{ij} の分布を考える(図3-5)。ガウス鎖の場合には相互作用がないので $i-j$ 以外の部分を切り離したのと同じで、 $P_0(\vec{r}_{ij})$ もガウス分布になる。

$$P_0(\vec{r}_{ij}) = \left(\frac{3}{2\pi|i-j|a^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3\vec{r}_{ij}^2}{2a^2|i-j|}}$$

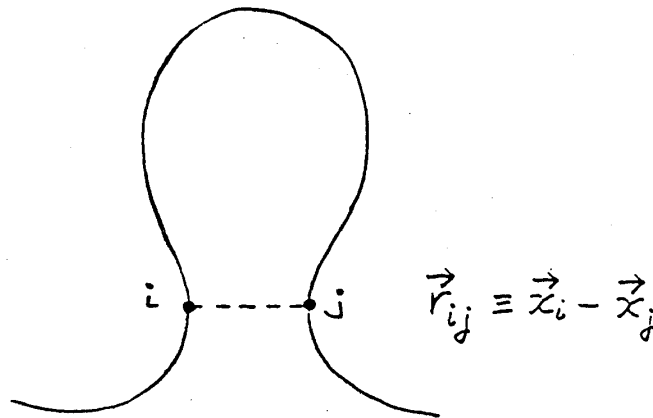


図 3-5

r_{ij} の2乗平均も次のように書ける、

$$\langle r_{ij}^2 \rangle_0 = a^2|i-j|.$$

次に chain の重心の位置ベクトル \vec{X}_G

$$\vec{X}_G = \frac{1}{n+1} \sum_i \vec{X}_i,$$

から計った位置ベクトル \vec{s}_i

$$\vec{s}_i \equiv \vec{X}_i - \vec{X}_G,$$

を考える。

以下に問題の形でガウス鎖の性質をまとめておく^{(4),(7)}。

問題3 ガウス鎖の性質

(1) \vec{s}_i の分布 $P_0(\vec{s}_i)$ を求めよ。

$$P_0(\vec{s}_i) \equiv \langle \delta(\vec{s}_i - \vec{X}_i + \vec{X}_G) \rangle_0.$$

また \vec{s}_i の 2 乗平均 $\langle s^2 \rangle_0$ を求めよ。

(2) 高分子の分子運動を追いかけていると \vec{s}_i の分布はだいたい球形になる。しかし、ある瞬間高分子の写真を撮ったとすると図 3-6 のようにラグビーボールの様な形をしている。これを \vec{R} について平均をとると球形になるのである。この snap shot を撮ったときの分布、つまり \vec{R} を固定した時の \vec{s}_i の分布 $P_0(\vec{s}_i|\vec{R})$ を求めよ。 $P_0(\vec{s}_i|\vec{R})$ は次式で定義される：

$$P_0(\vec{s}_i|\vec{R}) \equiv \langle \delta(\vec{R} - \sum_j \vec{l}_j) \delta(\vec{s}_i - \vec{X}_i + \vec{X}_G) \rangle_0 / \langle \delta(\vec{R} - \sum_j \vec{l}_j) \rangle_0$$

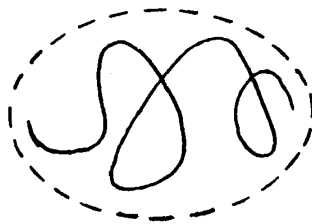


図 3-6

(3) 次に対相関関数 $g_0(\vec{r})$ を考える：

$$g_0(\vec{r}) \equiv \frac{1}{n} \sum_{i,j} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \rangle_0. \quad (1)$$

散乱実験によってこのフーリエ変換が散乱強度として直接測定される：

$$I \propto g_0(\vec{q}) \equiv \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} g_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2)$$

ここで \vec{q} は散乱ベクトルで

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

であり、 λ は入射波の波長、 θ は散乱角である。(1) を (2) に代入すると

$$g_0(\vec{q}) = \frac{1}{n} \sum_{i,j} \langle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle_0$$

となる。ガウス鎖の場合に $g_0(\vec{q})$ を求めよ。

3.2 : 近接相互作用

鎖をミクロに見ると、セグメント間は共有結合なので、ボンドの間の角度 θ や長さ a はだいたい $\theta = 109.47^\circ$ 、 $a = 1.54 \text{ \AA}$ 程度に決まっている。そうすると高分子の flexibility は何からでてくるかというと、図 3-7 に示しているようにボンドのまわりの回転角 ϕ_i の自由度からでてくる。回転角 ϕ の集合 $\phi_2, \phi_3, \dots, \phi_{n-1}$ が不確定だから高分子はいろいろな形をとる事ができる。例えば θ 、 a が確定しているランダムフライトモデルでこの回転を考慮すると、 U は回転角の関数になる。これを内部回転のポテンシャルといい、一般に次のように書ける：

$$U = \sum_i \varepsilon_1(\phi_i) + \sum_i \varepsilon_2(\phi_{i-1}, \phi_i) + \dots \quad (3.14)$$

第 1 項は i 番目の回転角だけで書けているので一体ポテンシャル、第二項は隣接した回転角にも依存している 2 体ポテンシャルである。 $U=0$ の時は回転に制限がないので「自由回転」と言い、2 体以上が 0 の時「独立な内部回転」と言う。ボンド $i+1$ がボンド $i-1$ 、 i 、と同じ平面内にあるときこの位置 t を trans という。回転角は一般には trans の位置が一番エネルギーが低くて、他にも二カ所 $\theta = \pm 120^\circ$ の位置にエネルギーの極小 g^+ 、 g^- があり、この配位を gauche と呼ぶ。(図 3-7)。この一体のポテンシャルの角度依存性を図に書くと図 3-8 のようになる。ここでは trans と gauche のエネルギーの差を $\Delta\varepsilon$ 、エネルギー障壁の高さを ΔE としている。熱平衡状態で trans と gauche の状態をとる割合は $\Delta\varepsilon$ によって決まる。

一本のチェーンを模式的に書くと図 3-9 のように trans の列 (t) が続いていて gauche (g) が点在し、そこでチェーンは屈曲している。隣接する gauche の間には trans の列が続いているが、その平均的な長さ l_p は

$$l_p = a \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right), \quad (3.15)$$

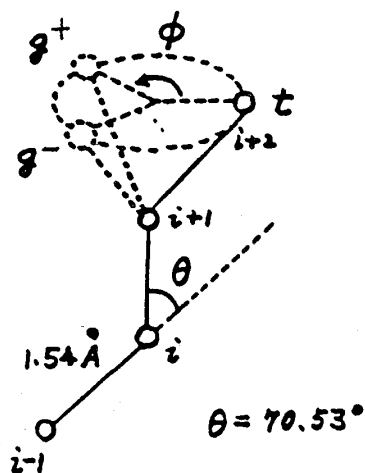


図 3-7

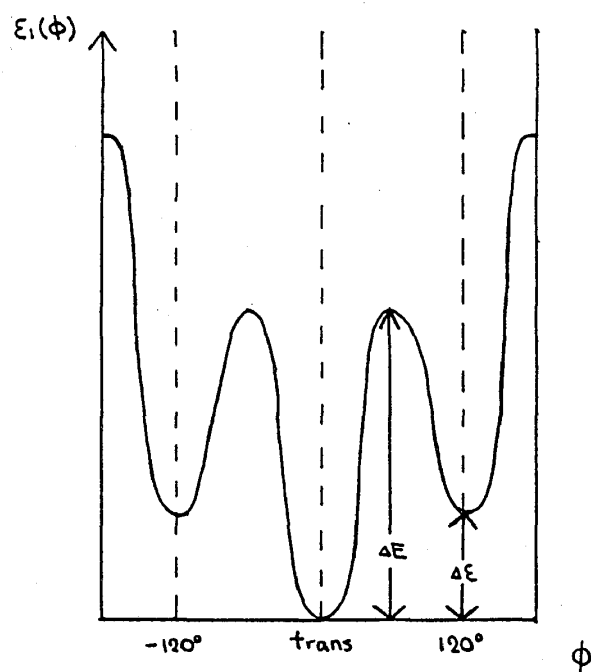


図 3-8

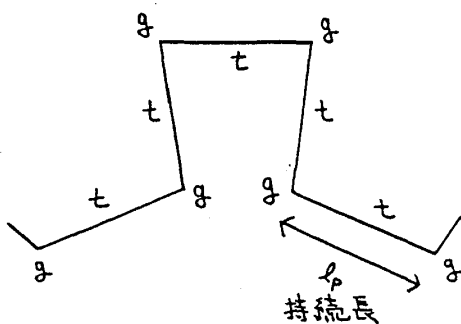


図 3-9

で与えられる。この l_p のことを持続長 (persistence length) という。これに対して ΔE は trans と gauche の間の遷移 $t \rightleftharpoons g^\pm$ の時間スケール τ を支配している。 τ は

$$\tau \simeq \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3.16)$$

で与えられる。 τ_0 はミクロな時間でだいたい 10^{-11} 秒程度である。 ΔE が kT の数倍程度になるとこれはマクロな時間になる。 $\Delta \epsilon$ が低くて ΔE が大きい高分子では、 gauche の数も多いが、 $t \rightleftharpoons g^\pm$ 遷移は起こりにくいので構造はランダム

だが配位がそのまま凍結しているという特徴を持つ。 ΔE も $\Delta \epsilon$ も小さい場合には状態間の遷移が起こりやすく折れ曲がりやすい。 ΔE と $\Delta \epsilon$ が同程度で大きいときには *gauche* の数が小さいので持続長は長いが遷移は起こり易い分子になる。実際には二体や三体のポテンシャルもあり、また大きな側鎖がついているような場合には立体障壁などもあるので、このポテンシャルだけでは議論はすまない。しかしこのような近接相互作用のある部分は厳密に取り扱うことができる。個々の高分子についてこれがどうなるかは P.J.Flory の "Statistical Mechanics of Chain Molecules" ²⁾ に詳説されている。ここではその議論にはあまり立ち入らないで結論だけを記しておく。例えば鎖の末端間距離の二乗平均は、独立な内部回転ポテンシャルを考慮すると持続長が変わるのでガウス鎖から少し変わるが、

$$\langle R^2 \rangle \propto n a^2, \quad (3.17)$$

と n に比例するという性質は変わらない。この比例定数を

$$C_n \equiv \frac{\langle R^2 \rangle}{n a^2}, \quad (3.18)$$

と書き、特性比 (characteristic ratio) という。 n が十分大きいときには精密な議論があり、ポテンシャルが一体で書けていれば、

$$C_\infty = \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle}, \quad (3.19)$$

となる (Oka の式)。ここで $\langle \dots \rangle$ は $\epsilon_1(\phi)$ での熱平均をとることを表している。ランダムフライトモデルでは $C_\infty = 1$ 、自由回転の時は $C_\infty = 2$ となる。また *trans* と *gauche* の部分だけに着目してその部分だけの重みを考慮するモデルがあり、これを回転異性体モデル (rotational isomeric state model: RIS) という。この場合には

$$\begin{aligned} \langle \cos \phi \rangle &= \frac{\int \cos \phi e^{-\beta \epsilon} d\phi}{\int e^{-\beta \epsilon} d\phi} \\ &= \frac{1 - \sigma}{1 + 2\sigma}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

となる。ここで

$$\sigma \equiv e^{-\beta \Delta \epsilon}$$

である。例えばポリスチレン (PS) の場合には $T = 413K$ で $\Delta\epsilon = 2100\text{cal/mol}$ となることが実験で分かっているのでそれをいれると

$$\sigma = 0.54$$

となり、 $C_\infty = 6.7$ である。一方回転異性体モデルでは $C_\infty = 3.1$ となり、実験の半分程度の値を与える。これは PS にはベンゼン環があり、それによる立体障害の影響でポテンシャルが一体だけでは表されないことによると考えられる。このような例は先ほど挙げた P.J.Flory の本で詳しく議論されている。

3-3 : 遠隔相互作用

近距離相互作用は鎖の性質を定性的には変えなかったが、遠距離相互作用はそれを大きく変えてしまう。まず遠隔相互作用にはどのような種類があるかを列挙しよう：

1) van der Waals 力

ここでの van der Waals 力は溶媒を媒体としたかなり複雑なものである。

2) 飽和性結合

これは例えばペアでボンドをつくる水素結合や硫黄結合等の様に、一度結合してしまえば第三者には力は働かなくなる種類の物である (図 3-10)。

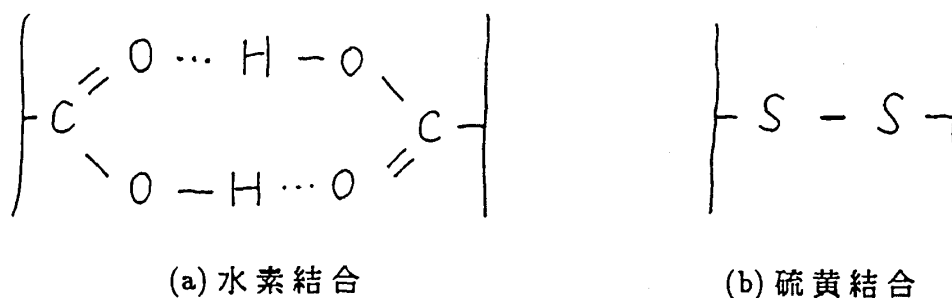


図 3-10

3) 静電相互作用

1)、2)に比べて格段に大きい力であり、非常に重要であるが取扱が難しい。具体的には金属スルホン酸などによる双極子相互作用や、電解質中のクーロン相互作用がある。

4) 両親媒性相互作用

よくでてくるのは疎水性相互作用で、ミセルの形成などを引き起こす。

5) トポロジ的相互作用

これは高分子特有のもので、高分子同士の絡み合いによるものである。

ここでは1)の van der Waals 力について詳しく述べる。この場合には次のような分配関数を考えればよい。

$$Z(\vec{R}) = \int e^{-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})} \prod_j \tau(l_j) d\vec{X}_1 \cdots d\vec{X}_n. \quad (3.21)$$

但し $\beta = 1/k_B T$ である。以下では $\prod_j \tau(l_j) d\vec{X}_1 \cdots d\vec{X}_n$ を $d\tau$ と略記することにする。ここで $u(r_{ij})$ が van der Waals のポテンシャルである。

以下では相互作用のある気体と同じように考え、 $u(r_{ij})$ に対するクラスター展開を行う⁴⁾。 $u(r_{ij})$ で直接展開すると発散するので、Mayer 関数を導入する：

$$e^{-\beta u(r)} \equiv 1 + \chi(r). \quad (3.22)$$

$u(r)$ は図 3-11(a) の様な関数であり、Mayer 関数 $\chi(r)$ は図 3-11 (b) 様な関数である。

ここでは $\chi(r)$ を次のように近似する：

$$\chi(r) = -v\delta(r), \quad (3.23)$$

但し v は χ と等価な強度を与えるように条件

$$v \equiv - \int \chi(r) d\vec{r}$$

で定めることにする。(3.22)を代入して、 $r < \sigma$ では $e^{-\beta u} \simeq 0$ 、 $r > \sigma$ の領域では $e^{-\beta u} \simeq 1 - \beta u$ と近似すると一般に

$$v \simeq \int_{r < \sigma} d\vec{r} + \beta \int_{\sigma}^{\infty} u(r) 4\pi r^2 dr, \quad (3.24)$$

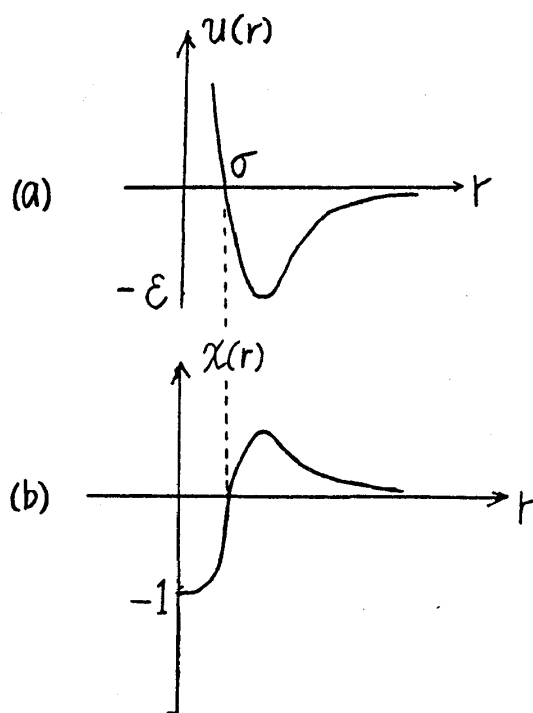


図 3-11

となる。右辺第一項は排除体積で、これを v_0 と表し、第二項とまとめて次のように書く：

$$v = v_0 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \equiv v_0 \tau, \quad (3.25)$$

ここで Θ は

$$\Theta = -\frac{3}{k_B 4\pi\sigma^3} \int_{\sigma}^{\infty} u(r) 4\pi r^2 dr > 0, \quad (3.26)$$

で与えられ Θ 温度を与える。従って τ は Θ 点からの温度のズレを表すパラメーターである*：

$$\tau \equiv 1 - \frac{\Theta}{T}. \quad (3.27)$$

v の符号を温度領域に分けてみると

$$\begin{cases} T > \Theta, & v > 0 \\ T = \Theta, & v = 0 \\ T < \Theta, & v < 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

* 線形の順序を表す関数 $\tau(\vec{l})$ と誤解のないように。

という関係になっている。クラスター展開法を用いて分配関数を展開すると

$$\begin{aligned} Z(\vec{R}) &= \int \prod_{i<j} (1 + \chi(r_{ij})) d\tau \\ &= \int d\tau [1 + \sum_{i<j} \chi_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} \chi_{ij} \chi_{kl} + \dots], \end{aligned} \quad (3.29)$$

となる。ここで鎖の末端間の相対ベクトル \vec{R} を持つ鎖に対して、鎖の重なった点 $(i, j), (k, l), \dots$ を固定した時の末端間の長さの分布関数を

$$P_0(\vec{R}; O_{ij}, O_{kl}, \dots)$$

で表すとしよう。すると (3.29) は

$$Z(\vec{R}) = P_0(\vec{R}) - v \sum_{i<j} P_0(\vec{R}; O_{ij}) + v^2 \sum_{i<j} \sum_{k<l} P_0(\vec{R}; O_{ij}, O_{kl}) + \dots, \quad (3.30)$$

と表される。従って

$$\int Z(\vec{R}) d\vec{R} = 1 - v \sum_{i<j} P_0(O_{ij}) + v^2 \sum_{i<j} \sum_{k<l} P_0(O_{ij}, O_{kl}) + \dots \quad (3.31)$$

となる。(3.30)、(3.31) より

$$\begin{aligned} P(\vec{R}) &= P_0(\vec{R}) + v \sum_{i<j} \{P_0(\vec{R}) P_0(O_{ij}) - P_0(\vec{R}, O_{ij})\} + O(v^2) \\ &= P_0(\vec{R}) \{1 - 2z\sqrt{n} f(\frac{3R^2}{2na^2}) + \dots\} \end{aligned} \quad (3.32)$$

と展開できる。ここでパラメータ z は

$$z \equiv \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3/2} v \sqrt{n}$$

で定義されていて、関数 $f(x)$ は

$$f(x) = e^{-x} - 2\sqrt{x} \int_{\sqrt{x}}^{\infty} e^{-t^2} dt$$

である。(3.32) から鎖の末端間平均二乗距離は

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \langle R^2 \rangle_0 + v \sum_{i<j} \int R^2 \{\dots\} d\vec{R} + \dots \\ &= \langle R^2 \rangle_0 \left\{1 + \frac{z}{n^{3/2}} \sum_{i<j} (j-i)^{3/2} + \dots\right\} \\ &= \langle R^2 \rangle_0 \left\{1 + \frac{4}{3}z + \dots\right\}, \end{aligned} \quad (3.33)$$

となる。この結果から、ガウス鎖の場合との鎖のひろがりの比を

$$\alpha_R^2 \equiv \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0}, \quad (3.34)$$

で定義すると

$$\alpha_R^2 = 1 + \frac{4}{3}z + \dots \quad (3.35)$$

となる。同様に慣性半径の比を α_s で表すと

$$\alpha_s^2 \equiv \frac{\langle s^2 \rangle}{\langle s^2 \rangle_0} = 1 + \frac{134}{105}z + \dots \quad (3.36)$$

の関係がある。これらは z の関数になっていて、 z が正の時には理想鎖に比べて高分子がひろがる事が分かる。 z は

$$z \simeq \tau \sqrt{n}$$

であり、温度パラメーターと分子量の積になっている。これを排除体積パラメーターという。 $z > 0$ の場合には、展開の一次で正の排除体積効果が顕著であり、良溶媒 (good solvent) と呼ばれる。 $z < 0$ の時は貧溶媒 (poor solvent) と呼ばれ、この時は排除体積パラメーターが負になり、鎖が収縮した状態になる。また $z = 0$ では見かけ上排除体積効果が消え、鎖が理想鎖の様に振舞う。これを Θ 溶媒 (Θ solvent) という。

z の高次の項まで展開すると

$$\alpha^2 = 1 + C_1 z - C_2 z^2 + C_3 z^3 - C_4 z^4 + \dots, \quad (3.37)$$

のように、交替べき級数となる。高次の係数の詳しい計算があるが省略する。 z は \sqrt{n} を含むので展開の有効領域は $|z| \ll 1/\sqrt{n}$ (Θ 温度近傍) の領域に限られる。

さて希薄溶液の $T > \Theta$ での光散乱の実験によると慣性半径は重合度に対して

$$\sqrt{\langle s^2 \rangle} \propto n^{0.60}$$

という関係があることが見いだされている。一方拡散係数を実験的に測定することによって慣性半径と重合度の関係式を求めることができる。Stokes の法則 (2.33) によると

$$D^* = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_H}, \quad (3.38)$$

で表される。ここで η_0 は溶媒の粘性係数であり、拡散係数の測定より流体力学的半径 R_H が求まる。実験によると

$$R_H \propto n^{0.55 \sim 0.57}$$

の関係があることが見いだされており、光散乱の実験の結果とだいたい同じ指数を示す。粘性は体積 v_H と

$$[\eta] = 2.5 \frac{v_H}{m}$$

という関係(2.21)があるので、この測定からも R_H を求めることができ、

$$R_H \propto n^{0.55 \sim 0.577}$$

が得られている。つまり特徴的な半径は

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = a n^\nu, \quad (3.39)$$

$$\sqrt{\langle s^2 \rangle} = a n^\nu, \quad (3.40)$$

と書ける。ここで

$$\nu = 0.55 \sim 0.60$$

である。これを拡がりの指数という。

前に述べた摂動展開ではこのような非整数のべきを説明することはできない。そこで次にこの様な指数を説明できる近似理論を考えよう。

3-4 : 平均場近似 (P.J.Flory)¹⁾

まず図 3-12(a) の様にひろがった重合度 n の高分子を考え、このひろがり領域の半径を R とする。以下ではガウス鎖の慣性半径を基準に考えるので膨張因子を

$$\alpha \equiv R/R_0, \quad (3.41)$$

で定義する。ここで R_0 はガウス鎖のひろがり半径で

$$R_0 = a\sqrt{n}$$

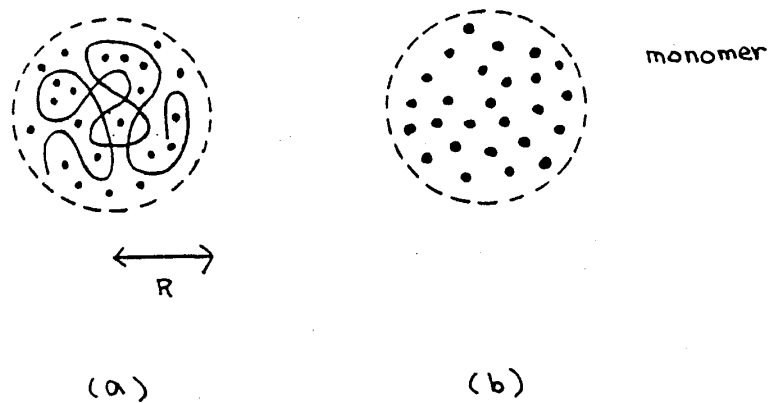


図 3-12

である(式(2.22)を参照せよ)。次に図3-12(b)のようにこの高分子のモノマーをつなぐ共有結合を切ってばらばらにしたモノマーの気体の系と比較する²⁸⁾。ここでモノマーの体積を $\omega = \frac{4\pi}{3}a^3$ とする。この系の自由エネルギーは van der Waals 気体での摂動計算の結果から、

$$\beta F_{\text{int}} = n(\ln \rho - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\beta_k}{k+1} \rho^k), \quad (3.42)$$

となる。この第一項は重心の配置のエントロピーであるから、これははずして考える。ここで β_k は k 次の既約クラスター積分である。もとの高分子の自由エネルギーでは鎖がつながっているという効果がこの項に加わるので次のように書ける：

$$\beta F = \beta F_{\text{el}} + \beta F_{\text{int}}. \quad (3.43)$$

ここで βF_{el} は連結の効果、鎖の端に力をかけた時に蓄えられる鎖の弾性自由エネルギー

$$\beta F_{\text{el}} = 3\left(\frac{\alpha^2 - 1}{2} - \ln \alpha\right), \quad (3.44)$$

に他ならない。理想鎖 $\alpha = 1$ の時にはこの項は0になるようにしてある。また βF_{int} を次のように二次で切っておく、

$$\beta F_{\text{int}} = \frac{n}{2}(W_1(T)\rho + W_2(T)\rho^2), \quad (3.45)$$

ここで $W_k \equiv -k\beta_k/(k+1)$ である。 W_1 は第二ビリアル係数になるので $W_1(\Theta) = 0$ であり、

$$W_1 = v_0 \tau, \quad (3.46)$$

と表せる。 W_2 は温度依存性は緩いと仮定して

$$W_2(T) = \text{const},$$

とする。

α について F を極小にする事を考えると、

$$\alpha^{d+2} - \alpha^d - \frac{y}{\alpha^d} = C\tau\sqrt{n}, \quad (3.47)$$

が得られる。ここでは3次元空間の場合を考えているのだが、一般の空間次元 d でも容易に結果が得られるので拡張しておいた。また

$$y = W_2/v_0^2,$$

$$C = \frac{v_0}{2\omega},$$

であり、 C はオーダー1の数である。(3.47)から求めた α を図3-13に示してある。ここで縦軸に α 、横軸に $\tau\sqrt{n}$ をとってある。 y はパラメーターとして変えている。 $\tau\sqrt{n}$ が大きい時には(3.47)で α^5 の項が効くので

$$\alpha^5 \sim \tau\sqrt{n}, \quad (3.48)$$

となり、これから R は

$$\begin{aligned} R &\sim \alpha\sqrt{n} \\ &\sim \tau^{1/5}n^{3/5}, \end{aligned} \quad (3.49)$$

となる。これはフローリの $3/5$ 乗則と呼ばれ、前に示した実験の結果と良く一致する(式(3.40)以下参照)。低温($\tau < 0$)では(3.47)で α^{-3} の項が効くので

$$\alpha^3 \sim |\tau|^{-1}n^{-1/2}, \quad (3.50)$$

であり、これから

$$R \sim \tau^{-1/3}n^{1/3}, \quad (3.51)$$

が分かる。鎖が理想鎖と見なせる Θ 領域は $\tau\sqrt{n} \sim 1$ の領域であるから、

$$|\tau| \leq \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad (3.52)$$

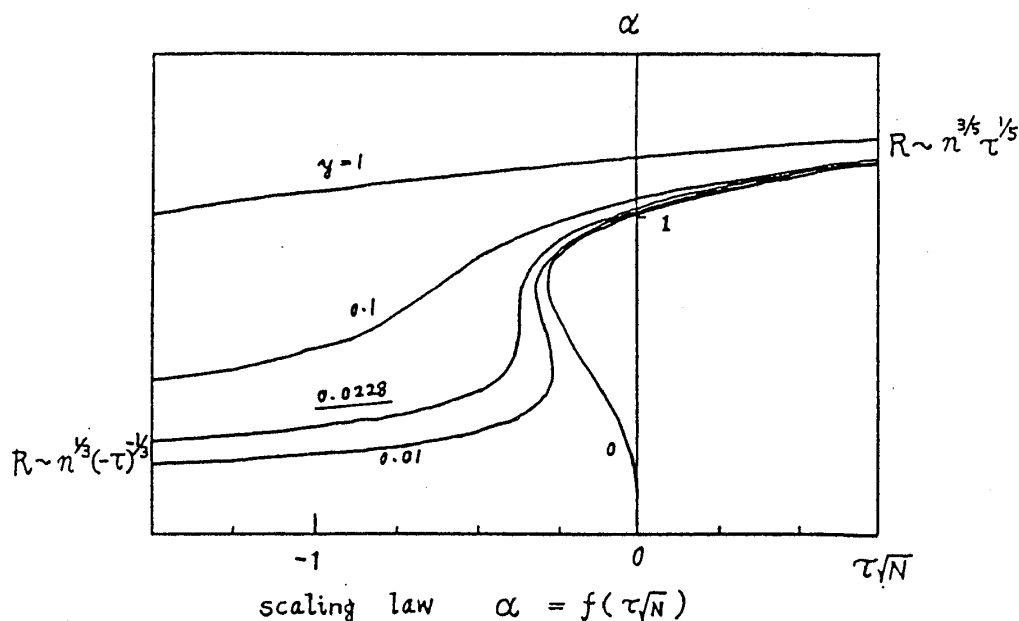


図 3-13

の温度領域ということになる。

一般に高分子は高温域で $n^{3/5}$ でひろがった状態から低温域で $n^{1/3}$ のようにコイルが最密に充填する粒状態に変化するが、この変化が相転移的なシャープな転移 (coil-globule 転移) であるかどうかというのは、現在でも論争中である。以上の平均場的な考察の結果では図 3-13 に示されるようにパラメータ y が臨界値 $y_c = 0.0228$ 以下の時は一次転移的な鋭い転移を与える。

3-5 : ブロブモデル^{3),29)}

平均場の考えから離れ、高分子の配位を思い浮かべてみよう。高分子鎖の状態は図 3-14 の様に模式的に表される。 Θ 点近傍、すなわち $|\tau| \leq \frac{1}{\sqrt{n}}$ の領域では高分子は理想鎖になっていて、

$$R_{\Theta} = an^{\nu_t}, \quad (3.53)$$

$$\nu_t = \frac{1}{2}$$

である。これより高温域では鎖は膨れている。そこで鎖上で相関がとどく範囲のモノマーをグループにまとめブロブ (blob) - 特にここでは温度を考えている

ので熱(あるいは温度)プロブ-と呼ぶことにすると鎖の構造は、プロブが数珠の様に連なっていると見る事ができる(図3-14)。1つのプロブの内のモノマー数を g_r とすると、 $|\tau| \leq \frac{1}{\sqrt{n}}$ では、相関が鎖全体に及ぶ事から考えると、

$$g_r \sim \frac{1}{\tau^{1/\phi}}, \quad (3.54)$$

(ただし $\phi=1/2$)と考えられる。 ϕ はクロスオーバー指数と呼ばれる。プロブの総数は n/g_r である。この描像によると、プロブの内側ではガウス鎖になっていて、プロブを単位としてみたときには鎖は膨潤あるいは収縮している。よって高温領域の慣性半径 R_F は

$$\begin{aligned} R_F &= (a\sqrt{g_r}) \left(\frac{n}{g_r}\right)^\nu \\ &= a\tau^{1/5} n^{3/5}, \end{aligned} \quad (3.55)$$

となり、フローリの3/5乗則を与える。

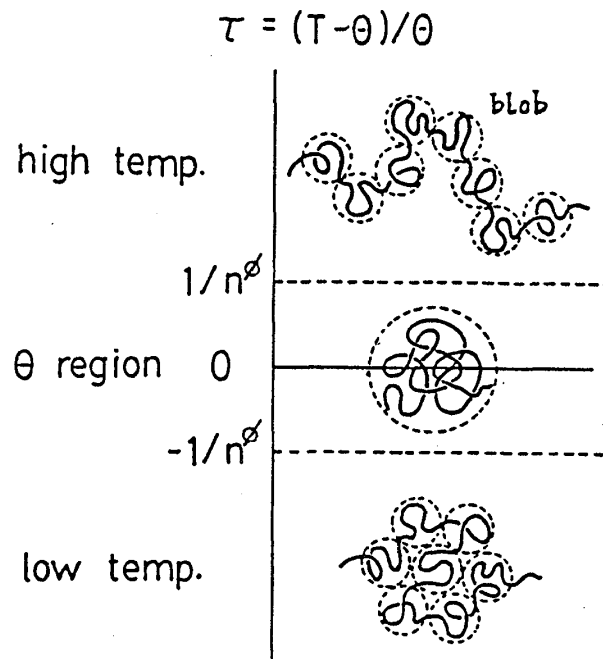


図 3-14

低温域ではプロブは最密充填されていると考えたと

$$\begin{aligned} R_G &= (a\sqrt{g_r}) \left(\frac{n}{g_r}\right)^{\nu_c} \\ &= a\tau^{-1/3} n^{1/3}, \end{aligned} \quad (3.56)$$

	$d=2$	$d=3$
ϕ	0.6364^{**}	$1/2^{\circ}$
γ_t	0.5055^{**}	$1/2^{\circ}$
ν	$3/4$	$3/5^{\circ}(0.5918^*)$
ν_c	$1/2^{\Delta}$	$1/3^{\Delta}$

* $\varepsilon \equiv 4-d$ の展開

** $\varepsilon \equiv 3-d$ "

Δ 厳密

\circ 平均場理論

表 3-1

となる。ここで $\nu_c = 1/3$ を使った。結果は平均場近似と同じであるが、この描像ではプロブは連続的に収縮していきただけなので、coil-globule 転移は現れない。

これまでに現れた指数に関するいろいろな研究結果を表 3-1 にまとめてある。

相関という見地に立つと、プロブ描像ではプロブの内側では理想鎖、つまり

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = a^2 |i - j|, \quad (3.57)$$

$$|i - j| < g_r \quad (\text{subblob}),$$

であり、プロブの外側では

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = a^2 g_r^{1-2\nu} |i - j|^{2\nu}, \quad (3.58)$$

$$|i - j| > g_r \quad (\text{superblob})$$

と考えている。つまりプロブ描像というのは相関を二つの部分に分けて考えるということであり、この描像で相関関数も計算できる。

問題 4

プロブモデルで相関関数を計算せよ。但し

$$\begin{aligned} g(\vec{q}) &= \frac{1}{n} \sum_{i < j} \langle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle \\ &\simeq \frac{1}{n} \sum_{i < j} e^{-\frac{q^2}{2} \langle r_{ij}^2 \rangle} \end{aligned}$$

の近似を用いよ。特に波数依存性を調べよ。

ここでは波数の大きい極限と小さい極限での相関関数の振舞いを直感的に見てみよう。半径 r の中のモノマー数を n_r とする。これをこの領域の体積で割ればだいたい相関関数になる*。 r の大きいところを考えれば

$$an_r^\nu = r, \quad (\nu = \frac{3}{5}), \quad (3.59)$$

であり、相関関数は

$$g(r) \simeq \frac{n_r}{\frac{4\pi}{3}r^3} \sim \frac{1}{a^{5/3}r^{4/3}}, \quad (3.60)$$

となる。これをフーリエ変換すると

$$g(\vec{q}) \sim q^{-5/3}. \quad (3.61)$$

となる。

理想鎖の相関関数は、ひろがり領域 R_θ の内側では

$$g(r) \sim \frac{1}{r}, \quad (3.62)$$

外側では遮蔽があるので

$$g(r) \sim \frac{e^{-r/R_\theta}}{r}, \quad (3.63)$$

である(問題3(3)参照)。これに比べて膨潤した鎖では r の大きいところでは

$$g(r) \sim r^{-4/3}, \quad (3.64)$$

になり理想鎖より早く減衰する。これを Edwards 則という。

* 関係 $\int_0^r g(r)4\pi r^2 dr = n_r$ を近似的に考えたもの。

第4章 高分子溶液の格子理論 - Flory-Huggins の理論 ⁻¹⁾

前章では一本鎖の統計的性質の話をしたが、ここから高分子溶液の話にはいろう。本章では最も基礎的なものとして高分子溶液の格子理論について述べる。まず高分子と溶媒の二成分系を考える。この系の熱力学的な性質を議論するには自由エネルギーが分かればよい。自由エネルギーは内部エネルギーとエントロピーの項からなる。エントロピーを計算するためには、高分子の取りうる配位の数計算しなければならない。このとき連続体で考えると考えにくいので、配位の数計算するために系の中に仮想的な格子を考えよう。簡単のために溶媒のサイズとモノマーのサイズが等しいとして、図4-1の様にモノマーのサイズのセルに系を分割する。格子の間隔を a 、系の体積を V 、溶媒分子の総数を N_0 、高分子鎖の総数を N_1 、高分子の重合度を n とする。そうするとセルの総数は $N = N_0 + nN_1$ 、体積は $V = Na^3$ となる。この格子に、一つのセルには一つ以上のモノマーもしくは溶媒は同時に占めることはできないという規則の下で高分子を N_1 個置き、空格子点には溶媒分子を置くことを考える。van der Waals 力のような短距離の相互作用を考えているので最隣接格子点にきたときだけ相互作用をするものとしておく。まず高分子を格子上に配位させる場合の数 Ω を数える。これが分かれば分配関数は統計力学によって

$$Z(T, V, N_0, N_1) = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}. \quad (4.1)$$

となる。ここで E は系の内部エネルギーである。

さて Ω を計算するために高分子を順番に並べていくことを考え、高分子に番号を付け $1, 2, \dots, N_1$ とする。区別できない分子に番号をつけて場合の数を数えると数えすぎがでてくるがその補正は後で行う。まず j 番目の分子まで既に格子上に配位させてある時に $j+1$ 番目の分子を配位させる場合の数 r_{j+1} を計算する。 j 番目の分子まで既に格子上に置いてあるから、 $j+1$ 番目の分子の第一モノマーを置く置きかたは $N - jn$ 通りある。第二モノマーは第一モノマーの最隣接格子点に置くのだが、既に j 個の高分子が置いてあるために占められている分を引いておかなければならない。この場合の数を zR_{j1} と書く。ここで

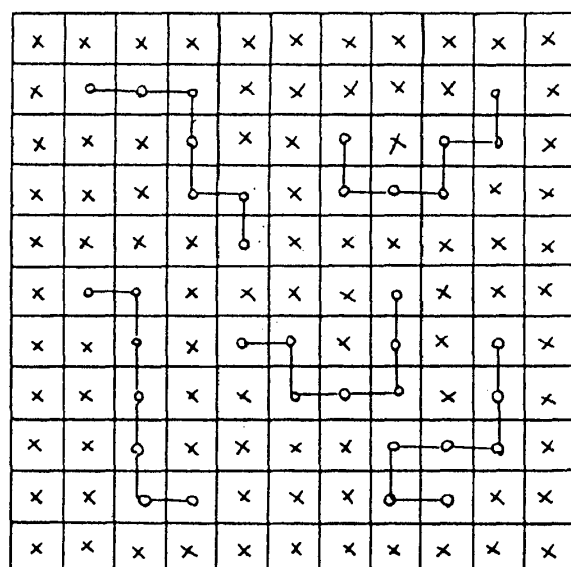


图 4-1

R_{jk} は j 個の高分子と $j+1$ 番目の第 k モノマーまで既に配置されているとき k 番のモノマーの最隣接格子点 $(z-1)$ 個のうちの 1 個が空席である確率である。 R_{jk} を使うと第 3 モノマーを置きかたは $(z-1)R_{j2}$ 通り、第 4 モノマーの置き方は $(z-1)R_{j3}$ 通り等となる。自分自身と交わるような事も起きるがここではそのような内部ループは無視する。このような操作を繰り返していくと、第 n モノマーの置き方は $(z-1)R_{jn-1}$ 通りとなる。従って v_{j+1} は

$$\begin{aligned}\nu_{j+1} &= (N - jn)(zR_{j1})((z - 1)R_{j2}) \cdots ((z - 1)R_{jn-1}) \\ &= \delta_{\max}(N - jn) \prod_{k=1}^{n-1} R_{jk},\end{aligned}\tag{4.2}$$

となる。ここで δ_{\max} は

$$\delta_{\max} = z(z-1)^{n-2}$$

であり、これは袋小路に入らずに最もうまく曲がっていったときの曲がりうる数になっていて、内部の柔らかさ (internal flexibility) を表している。 ν_{j+1} を使うと Ω は

$$\Omega = \frac{1}{N_1!} \prod_{i=0}^{N_1-1} \nu_{j+1}. \quad (4.3)$$

となる。ここで $1/N_1!$ は高分子に番号を付けたための数え過ぎを補正するための因子である。ここで R_{jk} が問題になる。 R_{jk} は第一近似として自分自身の k

個のモノマーを無視して考えれば、既に j 個の高分子が存在しているときの格子点が空いている確率になるので

$$R_{jk} \simeq 1 - \frac{jn}{N}, \quad (4.4)$$

と考えられる。しかしこれはすこし粗すぎるのでもう少し精密に考えてみる。隣が空いているかどうかというのは、占めた位置が分子の隣ではなくて空格子点の隣ならいいわけだから、 R_{jk} は分子の総表面席数のうち空格子点の表面席数の占める割合であると考えられる。これを計算すると

$$R_{jk} = \frac{z(N - jn - k)}{z(N - jn - k) + [(z - 2)n + 2]j + (z - 2)k + 2}, \quad (4.5)$$

となる。

以下の計算では簡単のため (4.4) を使う。(4.4) に (4.2) を代入すると

$$\nu_{j+1} = \frac{\delta_{\max}}{\sigma} N \left(1 - \frac{jn}{N}\right)^n, \quad (4.6)$$

となる。ここで σ は高分子が対称分子か非対称分子かに対する補正であって、対称分子の時は $\sigma = 2$ 、非対称分子の時は $\sigma = 1$ である。(4.4) に (4.3) を代入すると

$$\begin{aligned} \Omega &= \left(\frac{\delta_{\max}}{\sigma}\right)^{N_1} \frac{N^{N_1}}{N_1!} \prod_{j=0}^{N_1-1} \left(1 - \frac{jn}{N}\right)^n \\ &= \left(\frac{\delta_{\max}}{\sigma}\right)^{N_1} \frac{N^{N_1}}{N_1!} \left(\frac{n}{N}\right)^{nN_1} \left\{ \prod_{j=0}^{N_1-1} \left(\frac{N}{n} - j\right) \right\}^n \\ &\simeq \left(\frac{n\delta_{\max}}{\sigma e^{n-1}}\right)^{N_1} \left(\frac{N}{nN_1}\right)^{N_1} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{N_0}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

となる。最後の表式の導出には Stirling の公式を使った。これからエントロピーは次のように求められる。

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \\ &= k_B \left\{ -N_1 \ln \frac{nN_1}{N} - N_0 \ln \frac{N_0}{N} + N_1 \ln \left(\frac{n\delta_{\max}}{\sigma e^{n-1}}\right) \right\} \\ &= k_B \left\{ -N_1 \ln \phi_1 - N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \left(\frac{n\delta_{\max}}{\sigma e^{n-1}}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

ここで ϕ_1 は高分子の体積分率、 ϕ_0 は溶媒の体積分率でそれぞれ

$$\phi_1 = \frac{nN_1}{N}$$

$$\phi_0 = \frac{N_0}{N}$$

である。溶液の場合にはエントロピーの絶対値は重要ではなく、高分子を溶媒に溶かす前後でのエントロピーの差が問題になる。いま求めた溶媒と溶質があるときのエントロピーを $S(N_0, N_1)$ 、溶媒だけの時のエントロピーを $S(N_0, 0)$ 、溶質だけのときのエントロピーを $S(0, N_1)$ と表すとすると混合によるエントロピーの変化 ΔS_{mix} は

$$\Delta S_{\text{mix}} = S(N_0, N_1) - S(N_0, 0) - S(0, N_1). \quad (4.9)$$

と書ける。溶媒だけの時のエントロピー $S(N_0, 0)$ は (4.8) で $N = N_0, N_1 = 0$ とすれば 0 になる。溶質だけのときのエントロピー $S(0, N_1)$ は (4.8) で $N = N_1, N_0 = 0$ とすると

$$S(0, N_1) = N_1 k_B \ln \left(\frac{n \delta_{\text{max}}}{\sigma e^n - 1} \right), \quad (4.10)$$

となる。(4.10) は高分子と溶媒の混合を図 4-2 の様に分けて考えることによって理解できる。いま考えている ΔS_{mix} は配向をばらばらにした高分子と溶媒の混合の際のエントロピーの増加である。きちんと配向した高分子の配向をばらばらにするときのエントロピーの増加が $S(0, N_1)$ であり、これを解配向のエントロピー (entropy of disorientation) という。この項を引いて整理すると ΔS_{mix} は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= -k_B (N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \phi_1) \\ &= -N k_B \left(\phi_0 \ln \phi_0 + \frac{\phi_1}{n} \ln \phi_1 \right), \end{aligned} \quad (4.11)$$

低分子溶液との違いは、高分子は n 個の分子が一緒に並進運動をするから並進運動の自由度は $1/n$ に減っているということにある。それが第二項の $1/n$ という因子に現れている。仮に高分子をバラバラにして同じ濃度の低分子の溶液にしたとすると混合のエントロピーは

$$\Delta S'_{\text{mix}} = -k_B (N_0 \ln \phi_0 + n N_1 \ln \phi_1). \quad (4.12)$$

となる。高分子の時との差は

$$\Delta S'_{\text{mix}} - \Delta S_{\text{mix}} = -k_B (n - 1) N_1 \ln \phi_1, \quad (4.13)$$

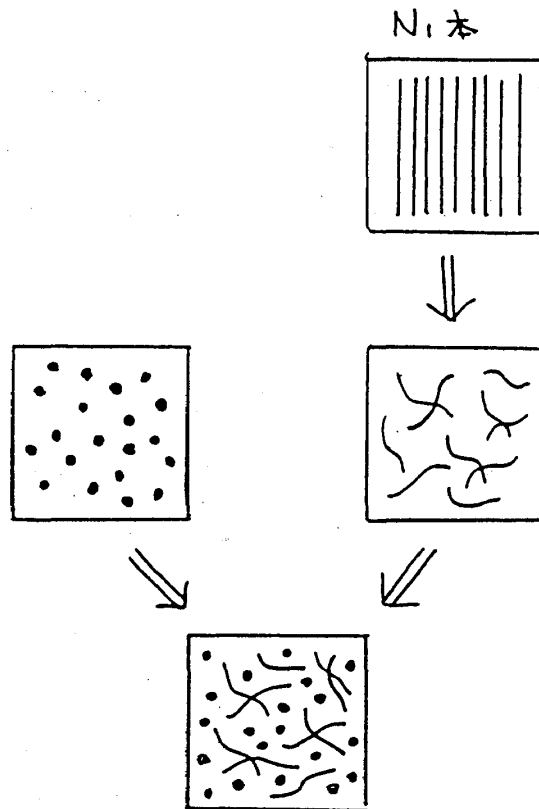


図 4-2

となる。バラバラにしたほうがエントロピーは増加するから(4.13)の値はもちろん正である。これは切断分離のエントロピーともいうべきものである。高分子の重合度 n は1より十分大きいので $n-1 \simeq n$ だから、一格子点当りの切断分離のエントロピーは $-k_B \phi_1 \ln \phi_1$ となる。つまり高分子をバラバラにすることで、 $-k_B \phi_1 \ln \phi_1$ だけ混合エントロピーが増えるということである。

これまでの計算では R_{jk} の評価として粗い近似を使ったが、(4.5)で $z \rightarrow \infty$ の極限をとれば(4.4)に一致する。これは、(4.5)を使って S を計算して $z \rightarrow \infty$ の極限をとれば Flory-Huggins の理論の与える結果に帰着するということである。

問題 5

表面席数で考えた R_{jk} を使って ΔS_{mix} を求めよ。(結果は z に依存する。)

問題 6

図 4-3 に示しているような星型高分子 (star polymer) での混合エントロピーを計算せよ。重合度 n 、足の数を f 、一本の足の重合度を m とする。格子で考えるから足の数 f は z 以下でなければならない。

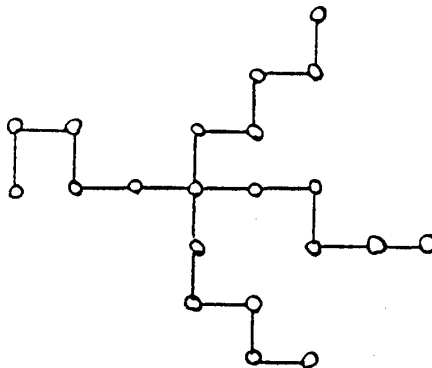


図 4-3

さて次に内部エネルギーの変化を考えよう。ここでは体積一定なのでエンタルピーの変化を考えることと同じである*。 van der Waals 力の様な相互作用を考えているので、相互作用は最隣接格子点にしか効かないものとする。 N_{ij} を (i, j) pair の数とし、その間の相互作用を ε_{ij} とすると系の内部エネルギー E は

$$E = \varepsilon_{00}N_{00} + \varepsilon_{11}[N_{11} - (n-1)N_1] + \varepsilon_{01}N_{01}, \quad (4.14)$$

となる。ここで N_{00} 、 N_{11} は溶媒分子の総数 N_0 、高分子の総数 N_1 、と N_{01} を使って

$$N_{00} = \frac{1}{2}(zN_0 - N_{01}). \quad (4.15(a))$$

$$N_{11} = \frac{1}{2}(znN_1 - N_{01}). \quad (4.15(b))$$

と書けるから、エネルギーは

$$E = \left(\frac{z}{2}N_0\right)\varepsilon_{00} + \left[\frac{zn}{2}N_1 - (n-1)N_1\right]\varepsilon_{11} + \Delta\varepsilon N_{01}. \quad (4.16)$$

* 体積変化(空孔の効果)を考えるような場合にはこの2つを区別する必要がある。

となる。ここで

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{01} - \frac{\epsilon_{00} + \epsilon_{11}}{2}. \quad (4.17)$$

である。(4.16)の第一項は純溶媒のエネルギー、第二項は純高分子のエネルギーである。混合によるエネルギー変化は最後の項で表されていて、この項を計算するためには N_{01} が必要である。 N_{01} は厳密には求めることができないので次のように平均の数で置き換える：

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{mix}} &= \Delta\epsilon N_{01} \\ &\simeq \Delta\epsilon \langle N_{01} \rangle, \end{aligned} \quad (4.18)$$

ここで $\langle N_{01} \rangle$ は R_{jk} を用いると次のように計算できる：

$$\begin{aligned} \langle N_{01} \rangle &= [(z-2)n+2]N_1 R_{N_1 0} \\ &\simeq znN_1\phi_0. \end{aligned} \quad (4.19)$$

ここでも $R_{N_1 0}$ には(4.4)、つまり

$$R_{N_1 0} = 1 - \frac{nN_1}{N} = \phi_0$$

を使った。(4.19)を使うと

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{mix}} &\simeq zn\Delta\epsilon N_1\phi_0 \\ &= \chi k_B T N \phi_0 \phi_1. \end{aligned} \quad (4.20)$$

となる。ここで χ は

$$\chi \equiv \frac{z(\Delta\epsilon)}{k_B T}. \quad (4.21)$$

で定義されていて、Floryの χ パラメーターと呼ばれる。

以上の結果を合わせると混合による自由エネルギーの変化は

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{mix}} &= \Delta E_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \\ &= Nk_B T \left\{ \phi_0 \ln \phi_0 + \frac{\phi_0}{n} \ln \phi_1 + \chi \phi_0 \phi_1 \right\}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

となる。多成分溶液でも同じ計算を行うと

$$\begin{aligned}\frac{\beta \Delta F_{\text{mix}}}{N} &\equiv f(\phi_0, \phi_A, \phi_B, \dots) \\ &= \sum_i \frac{\phi}{n_i} \ln \phi_i + \sum_{i < j} \chi_{ij} \phi_i \phi_j.\end{aligned}\quad (4.23)$$

となる。ここでは成分を $i = 0, A, B, C, \dots$ (0 は溶媒)、その重合度を $n_0 \equiv 1, n_A, n_B, \dots$ 、体積分率を $\phi_i = n_i N_i / N$ とした。もちろん $N = \sum_i n_i N_i$ である。

ここで注意することは、混合の自由エネルギーの導出に於いては、 R_{jk} を体積分率で置き換えた、つまり分子の濃度を平均してしまったわけである。この近似は分子の濃度のゆらぎが小さいときにはよいが、ゆらぎが大きいときには正しくない。つまり格子理論は濃厚溶液の時はよいが希薄溶液に対してはよくないことになる。

次に理論と実験の比較をするために化学ポテンシャルを計算しよう。化学ポテンシャルから浸透圧などの実験で測定できる量を導く事は第一章で述べた。混合前後の化学ポテンシャルの差は熱力学から

$$\begin{aligned}\Delta \mu_0 &= \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{mix}}}{\partial N_0} \right)_{T, N_1} \\ &= kT \left\{ \ln(1 - \phi) + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \phi + \chi \phi^2 \right\},\end{aligned}\quad (4.24)$$

$$\begin{aligned}\Delta \mu_1 &= \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{mix}}}{\partial N_1} \right)_{T, N_0} \\ &= kT \left\{ \ln \phi - (n - 1)(1 - \phi) + \chi n(1 - \phi)^2 \right\},\end{aligned}\quad (4.25)$$

となる。

まず図4-4に χ の測定結果を示している。(4.21)によると χ は温度には依存するが濃度には依存しないはずである。このデータでは χ の濃度依存性が見られる。このことは、ここまでの議論では接触のエネルギーだけを考えてきたが、実際には分子の極性等からくる違う種類の相互作用も考慮して χ の濃度依存性を考え直さなければならない事を示唆している。実験では χ を

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \phi + \chi_2 \phi^2. \quad (4.26)$$

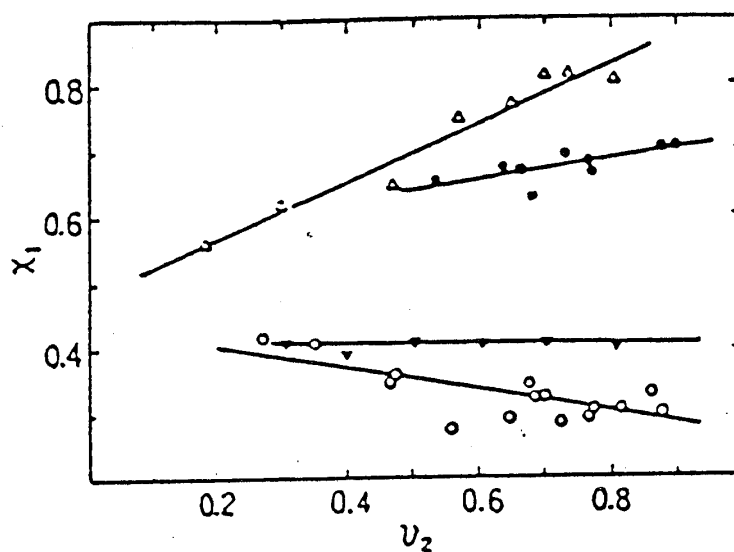


図 4-4

と書いた時の χ_1 、 χ_2 がどのような値をとるかは物質別に測定されている。 χ_1 、 χ_2 は物質別に接触のエネルギー以外の相互作用も考えて計算しなければならない。

問題 7

多成分系で $\Delta\mu_i$ をもとめよ。

$$\Delta\mu_i = \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{mix}}}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}}$$

次に第二ビリアル係数を計算しよう。浸透圧を計算して濃度について展開すると、

$$\begin{aligned} \pi &= -\frac{\Delta\mu_0}{V_0^0} \\ &= RT \left\{ \frac{c}{M} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{V_0^0}{m^2} c^2 + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

となる。ここで $M = mn$ (m はモノマーの分子量)、 $c = \rho\phi$ (重量濃度)、 $\rho = M/V_0^0$ (密度) で、 V_0^0 は溶媒の体積である。これから第二ビリアル係数は

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{V_0^0}{m^2}, \quad (4.28)$$

で与えられる。この式から $\chi = \frac{1}{2}$ の時 $A_2 = 0$ になることが分かる。第二ビリアル係数が 0 になるところが Θ 温度だったので (4.21) から

$$\frac{z\Delta\epsilon}{k\Theta} = \frac{1}{2}, \quad (4.29)$$

となる。ここで χ の温度依存性を考え直してみよう。(4.14) では接触したときのエネルギーの変化 $\Delta\epsilon$ だけしか考えてなかったが、本来は自由エネルギーの変化 Δf に考え直さなければならない:

$$\Delta f = \Delta\epsilon - T\Delta s. \quad (4.30)$$

この第二項は接触により配向が変わるためのエントロピーの変化である。(4.30) を (4.21) に代入すると χ は

$$\chi = \chi_H + \chi_S, \quad (4.31)$$

$$\chi_H = \frac{z\Delta\epsilon}{kT}$$

$$\chi_S = -\frac{z\Delta s}{k}$$

と書ける。(4.31) から χ の温度依存性は $\text{const.} + \frac{1}{T}$ という形になり、次のように書き表すことができる:

$$\chi = \frac{1}{2} - \Phi\left(1 - \frac{\Theta}{T}\right). \quad (4.32)$$

ここで Φ は物質定数である。(4.32) を用いると

$$\chi_H = \frac{\Phi\Theta}{T}$$

$$\chi_S = \frac{1}{2} - \Phi$$

となる。 χ_H と χ_S を分離して測定した実験によると χ_S の方が大きいという結果が得られている。

次に相平衡を考えよう。ここでは 2 成分 A, B の混合系を考える。分子量をそれぞれ n_A, n_B 、化学ポテンシャルを μ_A, μ_B としておくと、この系の Gibbs の自由エネルギーは

$$\Delta\mu = \frac{\Delta\mu_A}{n_A}\phi_A + \frac{\Delta\mu_B}{n_B}\phi_B = f(\phi). \quad (4.33)$$

と書ける*。ここで $\phi_A \equiv \phi$ 、 $\phi_B \equiv 1 - \phi$ と定義しておく。2 相平衡ではそれぞれの相の化学ポテンシャルが等しいので

$$\Delta\mu_A(\phi') = \Delta\mu_A(\phi''). \quad (4.34(a))$$

$$\Delta\mu_B(\phi') = \Delta\mu_B(\phi''). \quad (4.34(b))$$

の条件で表せる。これは $\Delta\mu$ に共通接線を引く条件と同じ事である。だから図 4-5 のように $\Delta\mu$ を濃度の関数として書いて共通接線を引けば共存する相の濃度がわかる。また系の安定性の考察から、

$$\frac{\partial \Delta\mu_A}{\partial \phi} > 0, \quad (4.35)$$

の場合安定、

$$\frac{\partial \Delta\mu_A}{\partial \phi} < 0, \quad (4.36)$$

の時不安定である事が分かる。そしてその境界を与える線

$$\frac{\partial \Delta\mu_A}{\partial \phi} = 0, \quad (4.37)$$

をスピノーダルという。スピノーダルでは

$$\frac{\partial \Delta\mu_A}{\partial \phi} = n_A(1 - \phi) \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} = 0, \quad (4.38)$$

つまり

$$f''(\phi) = \frac{1}{n_A \phi} + \frac{1}{n_B(1 - \phi)} - 2\chi = 0, \quad (4.39)$$

であり、スピノーダルは f の変曲点になっている。 f は温度を変えていくと図 4-5 の様に変わっていく。図 4-5 には相共存線を実線で、スピノーダル線を破線で示している。ある温度で相共存線は消えるがここを臨界点という。スピノーダル線の内側では系は不安定で、スピノーダル線と共存線の間では準安定状態にある。臨界点では f の二階微分と三階微分が同時に 0 になる。 n_A と n_B が同程度ならば臨界点は $\phi = \frac{1}{2}$ の付近になるが、高分子溶液では通常 $n_A \gg 1$ 、 $n_B \simeq 1$ なので $\phi = 0$ の近くに現れる。この様子を図 4-6 に示している。 $n = n_A$ が大きいとして $1/\sqrt{n}$ で展開すると臨界点は Θ 点から $1/\sqrt{n}$ 程度の所に現れ、 n を大きくしていくと Θ 点に近づいていく事が分かる。

臨界点近傍で現れる種々の臨界指数は、溶液系ではイジングユニバーサリティクラスにはいり、ブレンド系では平均場理論でだいたい説明することができる。

* 関数 f は式 (4.23) に出てきた f である。

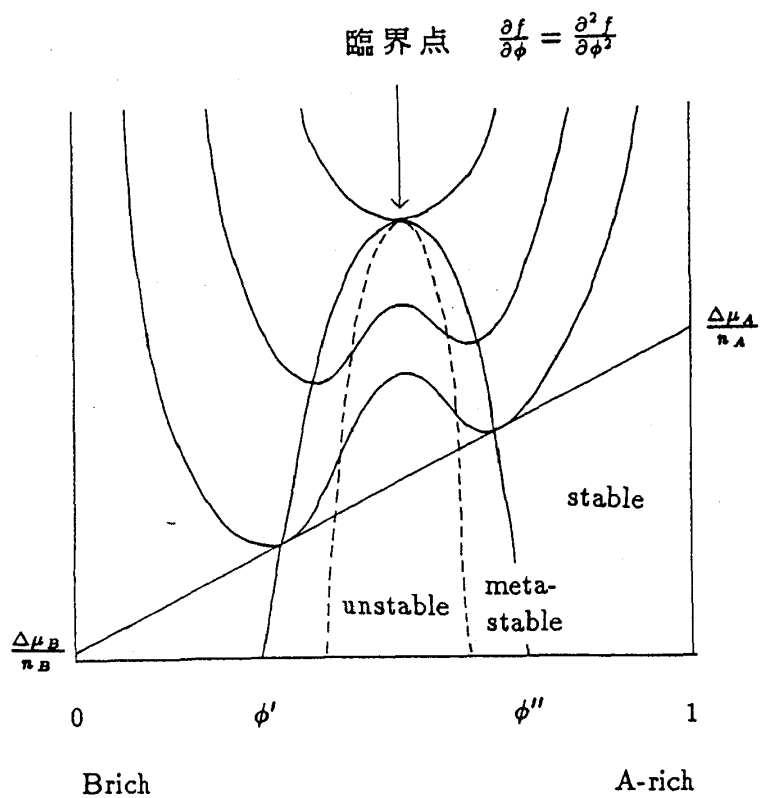


図 4-5

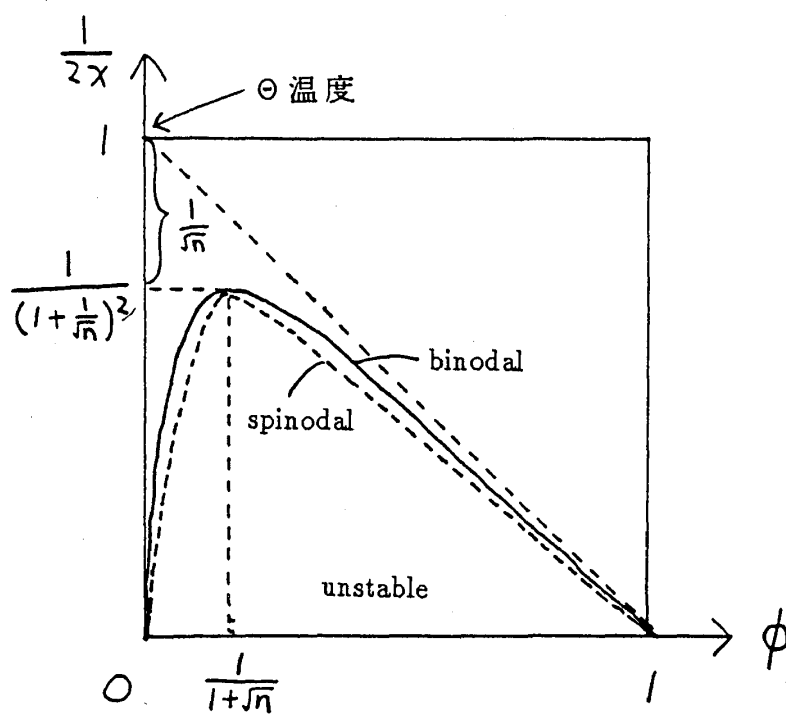


図 4-6

第5章 高分子溶液のスケーリング則^{3),29)}

前章で展開した格子理論は定性的に、またある程度定量的にも実験と一致する結果を導けるが、実際に高分子溶液の中で分子がどのような形をしているか、あるいはどういう動き方をするかというような事に対しては鮮明な描像を与えてくれない。そこでここでは視点を変えて高分子溶液のスケーリング則について述べる。第3章で述べた通り、 Θ 温度付近では孤立鎖は理想鎖に近い状態にある。本章ではこの温度領域を Θ 領域と呼び、それよりも高温側を高温域、低温側を低温域と呼ぶことにする。孤立鎖は高温域でFloryの法則、

$$R_F = a\tau^{1/5}n^{3/5}, \quad (5.1)$$

を満たしている。この表式は三次元で有効であり、本章での議論は以下三次元に限定する。ここで a はモノマーのサイズ、 n は分子量であり、 τ は Θ 温度からのズレ

$$\tau = 1 - \frac{\Theta}{T}$$

を表している((3.27)参照)。 Θ 領域では温度に依らずに

$$R_\Theta = an^{1/2}, \quad (5.2)$$

であり、低温域では

$$R_G = a|\tau|^{-1/3}n^{1/3}, \quad (5.3)$$

である。(5.1)、(5.2)、(5.3)から各 τ が $\pm 1/\sqrt{n}$ のところで高温域から Θ 領域、 Θ 領域から低温域へとクロスオーバーが起こっていることが分かる。

溶液の場合にはこれに体積濃度 ϕ

$$\phi = ca^3$$

(c :モノマーの数濃度)を考えなければならない。高分子溶液は高分子の濃度によって次のように大別される。まず溶液中で高分子が互いに重なり合わないで広がっている状態(図5-1(a))でこれを希薄(dilute)溶液という。高分子の濃度を増していくと互いに重なり合うようになるが、ちょうど重なり始める濃度を重なり濃度(overlap concentration)という(図5-1(b))。さらに高分子を増やしていくと高分子鎖は互いに重なり合って、鎖同士が入り組んだ複雑な構造をとるよう

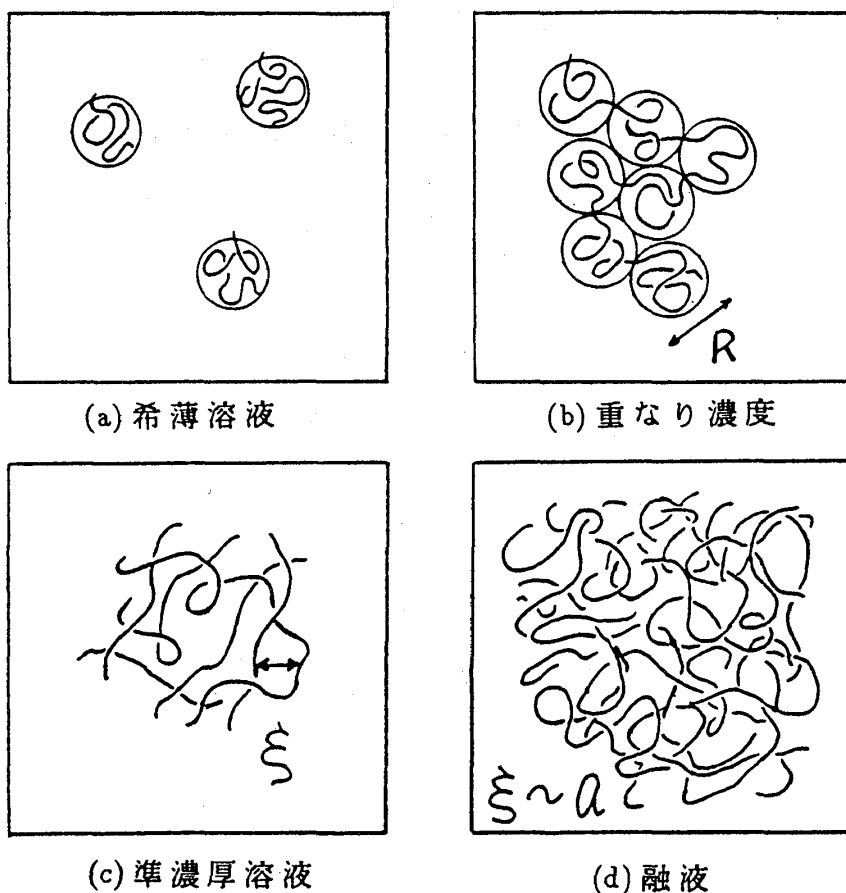


図 5-1

になる。さらに濃度を増していくとほとんど高分子ばかりの状態、融液 (melt) (図 5-1(d)) になるが、この間は連続的に状態が変わるわけではなく、後に述べるような遷移があるので、重なり濃度以上で融液までいっていない溶液を準濃厚 (semi concentrated もしくは semi dilute) 溶液 (図 5-1(c)) と呼ぶ。

まず上に述べた各温度領域で重なり濃度がどれくらいかを考えてみよう。重なり濃度というのは一つの高分子内の濃度が溶液全体の濃度に等しいという事なので

$$\phi = \frac{n}{(R/a)^3}, \quad (5.4)$$

と書ける。従って (5.1) から高温域では

$$\phi^* = \frac{n}{(\tau^{1/5} n^{3/5})^3} = \tau^{-3/5} n^{-4/5}, \quad (5.5)$$

となる。一方、 Θ 領域では (5.2) より

$$\phi^* = \frac{n}{(n^{1/2})^3} = n^{-1/2}, \quad (5.6)$$

となり、 τ には依存しないことが分かる。最後に低温域では (5.3) より

$$\phi^* = \frac{n}{(|\tau|^{-1/3} n^{1/3})^3} = |\tau|, \quad (5.7)$$

となる*。 図 5-2 に n を固定した時の τ と ϕ^* 、 ϕ^* 、 ϕ^* との関係を示している。低温域では相共存線も同時に図示していて、臨界点は $-\frac{1}{\sqrt{n}}$ 付近にあり、共存線は $|\tau| = \phi^*$ の直線に漸近している。

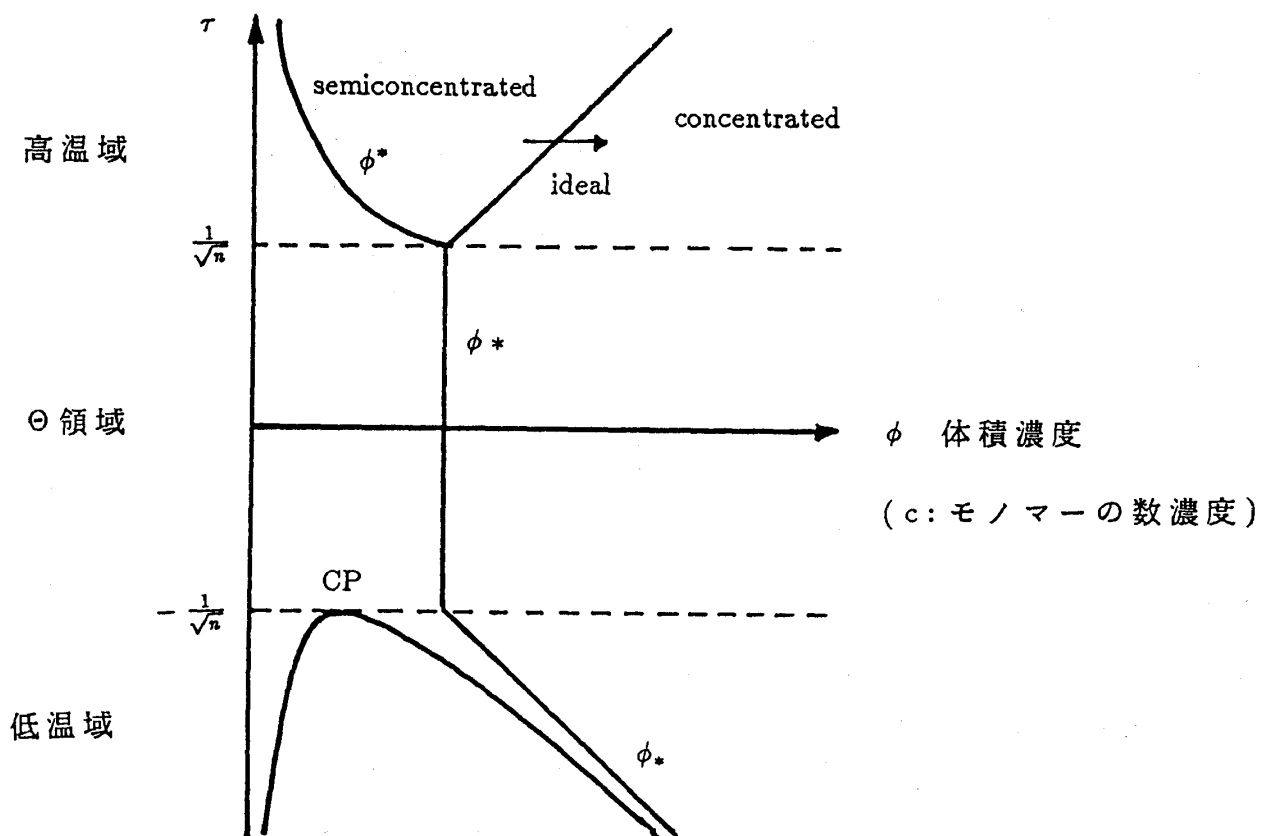


図 5-2

* どの温度領域を考えているかわかるようにオーバーラップの印*を右肩(高温域)、右横(Θ 領域)、右下(低温域)につけてある。分子量に依存するが通常 $\phi^* = 10^{-3} \sim 10^{-2}$ 程度である。

さてここからは準濃厚溶液について話をする。系を特徴づける長さを考えてみると、希薄溶液では一つの分子の広がりという分子の特性が残っている。しかし準濃厚溶液では、分子は互いに入り組んでいて一つの分子がどれくらい広がっているかということはもう関係なくて、分子間の隙間のサイズが系の特徴的な長さになっている。この隙間のサイズを相関長 ξ という。厳密には、濃度のゆらぎの相関が及ぶ長さが ξ である。融液の場合には、相関長は $\xi \simeq a$ 、つまりモノマーの大きさのオーダーである。このように準濃厚溶液から融液の領域での特徴は、この領域では物理量は分子の重合度 n にはあらわには依存しないということにある。

相関長 ξ がそれぞれの温度領域でどうなるかをみてみよう。高温域($T > \Theta$)では ξ は次の形に書けるであろう：

$$\xi = R_F \left(\frac{\phi^*}{\phi} \right)^{m_\xi}. \quad (5.8)$$

ここでは ξ の表式には ϕ と τ は独立にはあらわれない、つまり ϕ^*/ϕ という形でしか現れないという仮定と、またそのべきの依存性があるという二つの仮定が入っている。物理現象に相似則が成立するときには、物理量がべきになるという事実はいろいろな所で現れる。今の場合に相似則というのは ϕ を変えた時に、長さのスケールも同時に変えれば、高分子溶液の状態はもとと同じ様に見えるということである。(5.5)を(5.8)に代入すると、

$$\xi \sim (\tau^{1/5} n^{3/5}) \frac{(\tau^{-3/5} n^{-4/5})^{m_\xi}}{\phi^{m_\xi}}. \quad (5.9)$$

となる。ここで m_ξ は ξ が n に依らないという条件から

$$m_\xi = \frac{3}{4}, \quad (5.10)$$

のように決まる。従って(5.9)より

$$\xi = a(\phi\tau^{1/3})^{-3/4}, \quad (5.11)$$

が得られる。

同様の計算を Θ 領域でも行ってみよう。

$$\xi_\Theta = R_\Theta \left(\frac{\phi^*}{\phi} \right)^{m_\xi}, \quad (5.12)$$

とおき、 ξ_Θ が n に依らない条件から

$$\xi_\Theta = \frac{a}{\phi}, \quad (5.13)$$

となる。 Θ 領域の特徴は ξ が温度に依らないことである。

低温領域でも同様の計算を行うと

$$\begin{aligned} \xi &= R_G \left(\frac{\phi_*}{\phi} \right)^{m_\xi} \\ &= (a\tau^{1/3} n^{-1/3}) \frac{|\tau|^{m_\xi}}{\phi^{m_\xi}}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

となって、 ξ の n 依存性を消すことができない。これは低温域では高分子は鎖が充填した構造をとる為に重なり濃度以上でのスケーリングの仮定が成立しないためであると思われる。

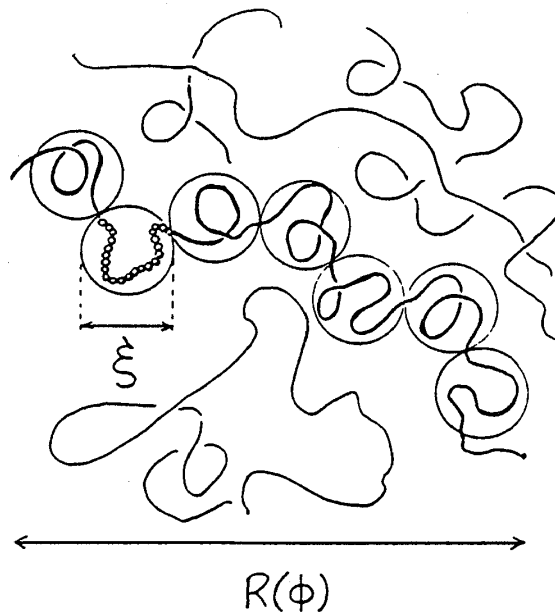


図 5-3

さて次に ξ を使っていろいろな物理量を表現することを考えよう。まず高分子鎖の形態を考える。そのためこの背景にある濃度プロブという描像について述べる。相関長は ξ なので、一本の鎖に注目すれば図 5-3 の様に ξ 程度の球(プロブ)が連なっているように見る事ができる。さてここからは高温領域に話

を限ろう。この時プロブの内部には他鎖がない、つまり鎖は溶媒に接していて膨潤している。するとプロブ内のモノマーの数を g_ϕ 個とすると、

$$\xi = ag_\phi^\nu, \quad (5.15)$$

となり、プロブ内では鎖は膨潤しているので

$$\nu = \frac{3}{5}$$

である。(5.15)を逆に解くと

$$g_\phi = \left(\frac{\xi}{a}\right)^{5/3}, \quad (5.16)$$

となる。高温域では

$$\xi = a(\phi\tau^{1/3})^{-3/4}, \quad (5.17)$$

であったから、

$$g_\phi \sim (\tau^{1/3}\phi)^{-5/4} \sim \tau^{-5/12}, \quad (5.18)$$

となる。温度プロブでは(3.54)より

$$g_\tau \sim \frac{1}{\tau^2}, \quad (5.19)$$

だったので、 τ が十分大きいところでは $g_\tau \ll g_\phi$ であり、 g_τ は g_ϕ に比べて十分小さい。このため温度プロブと濃度プロブの概念は矛盾しない。

さて次に一本の鎖の広がり进行を計算しよう。ここではプロブ間には他鎖がたくさんあるので、プロブ間の反発力是他鎖によって遮蔽されていると仮定しよう。するとプロブを単位としてみれば理想鎖に見なせるので、一本の鎖の広がり $R(\phi)$ は

$$\begin{aligned} (R(\phi))^2 &= \xi^2 \left(\frac{n}{g_\phi}\right) \\ &= (na^2) \left(\frac{\tau}{\phi}\right)^{1/4}, \end{aligned} \quad (5.20)$$

となり、理想鎖に因子 $(\tau/\phi)^{1/4}$ が掛かった形になっている。 τ が十分大きくて一定の場合 ϕ を大きくしていくと鎖の広がり R は $\phi^{-1/4}$ で小さくなる。そして $\phi \sim \tau$ で理想鎖になる。この時の ϕ を ϕ^* として図5-2の τ - ϕ 平面に示している。本章の最初では明確に述べなかったが、準濃厚溶液というのは体積濃度が ϕ^* と ϕ^* の間の領域にある溶液の事である(図5-2)。

さて次に浸透圧を考える。ここでは浸透圧 π を次の形に書く：

$$\frac{\pi}{kT} = \frac{c}{n} f_{\pi} \left(\frac{c}{c^*} \right). \quad (5.21)$$

ここで c はモノマーの数濃度であり、

$$c^* = \frac{\phi^*}{a^3}$$

である。

i) $c/c^* \ll 1$ (dilute) の時はベキ展開ができて、

$$f_{\pi}(x) = 1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots \quad (5.22)$$

これをビリアル展開したときの形

$$\frac{\pi}{kT} = \frac{c}{n} + (R_F^3) \left(\frac{c}{n} \right)^2 + \dots, \quad (5.23)$$

と比べると、第二ビリアル係数は

$$A_2 = \frac{R_F^3}{n^2} = a^3 \tau^{3/5} n^{-1/5}, \quad (5.24)$$

となる。 n 依存性については式 (2.12) 参照のこと。

ii) $c/c^* \geq 1$ (semiconcentrated solution) の時は、相関長の時と同じ様に考えて浸透圧を次の形に書く、

$$\begin{aligned} \frac{\pi a^3}{kT} &= \frac{\phi}{n} \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{m_{\pi}} \\ &= \frac{\phi^{1+m_{\pi}}}{n} (\tau^{3/5} n^{4/5})^{m_{\pi}}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

浸透圧は重合度 n にあらわに依存しない事から

$$m_{\pi} = \frac{5}{4}, \quad (5.26)$$

となる。従って

$$\frac{\pi a^3}{kT} = (\tau \phi^3)^{3/4}, \quad (5.27)$$

となり、濃度に注目すると $\phi^{9/4}$ に比例する。この結果とビリアル展開で ϕ^2 で止めたものと比べると $\phi^{1/4}$ の違いがある。この違いは、重なり濃度では $\phi^* \sim 10^{-3}$ なので $(\phi^*)^{1/4} \sim 10^{-3/4}$ と $\frac{1}{10}$ 程度にもなり無視できない。

(5.27) は相関長を使って次のように書き直せる：

$$\frac{\pi \xi^3}{kT} = K_{\pi}. \quad (5.28)$$

ここで K_{π} は数定数である。これは des Cloiseaux の法則と呼ばれている。

次に分子運動を考えよう。溶液中には多くの鎖があるが、実験的にその中の一本の鎖にラベルをつけてその鎖だけを見ることができる。このとき次式で定義される一本の鎖の相関関数 - 自己相関関数 (self-correlation function) - を考える：

$$g_{\text{self}}(\vec{r}) \equiv \frac{1}{n} \sum_{i,j} \langle \delta(\vec{r} - \vec{X}_i^{\alpha} + \vec{X}_j^{\alpha}) \rangle. \quad (5.29)$$

ここで上付きの添字は鎖について、下付きの添字はモノマーについてである。

$g_{\text{self}}(\vec{r})$ のフーリエ変換は

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{\text{self}}(\vec{q}) &= \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} g_{\text{self}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i,j} \langle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}^{\alpha}} \rangle \\ &\simeq \frac{1}{n} \sum_{i,j} e^{-\frac{q^2}{6} \langle r_{ij}^2 \rangle}. \end{aligned} \quad (5.30)$$

で表される。最後の表式はガウス鎖の時には正しいが一般には近似式である。

またここで

$$\vec{r}_{ij}^{\alpha} = \vec{X}_i^{\alpha} - \vec{X}_j^{\alpha}$$

である。濃度プロブの外側ではガウス鎖であり、内側では鎖は膨潤していてフローリの法則に従うので $\langle r_{ij}^2 \rangle$ は

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = \begin{cases} a^2 |i-j| & |i-j| > g_{\phi}, \\ a^2 g_{\phi}^{1-2\nu} |i-j|^{2\nu} & |i-j| < g_{\phi}, \end{cases}$$

である。ここで $\nu = 3/5$ である。これを使うと $g_{\text{self}}(r)$ は図 5-4(a) に示している様に ξ の内側では

$$g_{\text{self}}(r) \sim \frac{1}{a^{5/3} r^{4/3}}, \quad (5.31)$$

と Edwards 則を満たし、 ξ の外側では

$$g_{\text{self}}(r) \sim \frac{1}{r}, \quad (5.32)$$

となる事が分かる。

さて次に全てのモノマー対の相関関数

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{nN} \sum_{\alpha, \beta, i, j} \langle \delta(\vec{r} - \vec{X}_i^\alpha - \vec{x}_j^\beta) \rangle, \quad (5.33)$$

を考える。プロブの内側では一本の時と同じ様に Edwards 則を満たすが、外側では今度は他鎖によるスクリーンがあるので、

$$g(\vec{r}) \sim c \frac{\xi}{r} e^{-r/\xi}, \quad (5.34)$$

となる (図 5-4(b))。

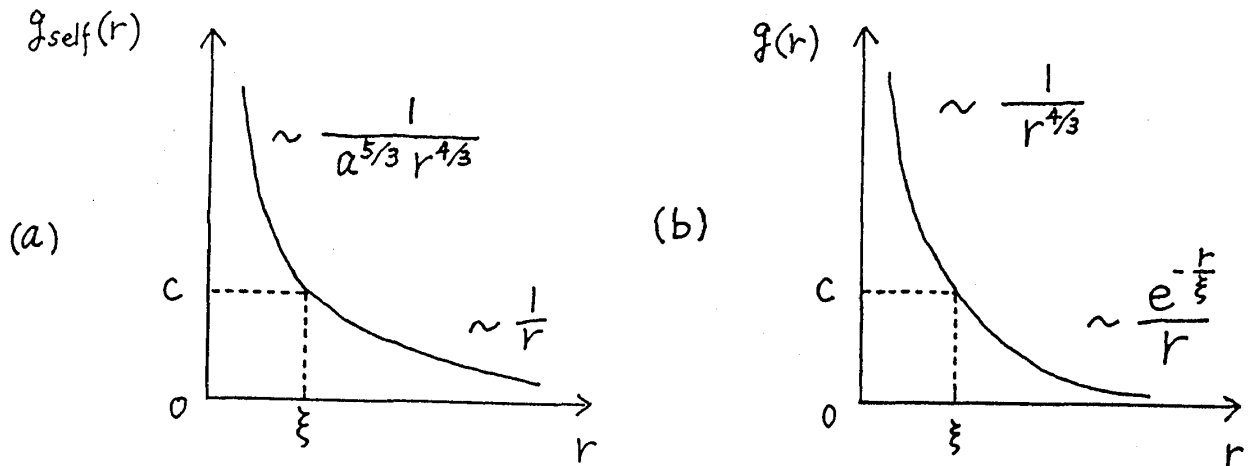


図 5-4

ここまでは static な話だけだったが、次に拡散と粘度について述べる。拡散には大きく分けて共同拡散とトレーサー拡散の二種類がある。まず共同拡散というのは分子が絡まったままで全体が濃度が低いところに動くものである。これはプロブが溶媒中を動くのと同じ事だから、プロブの感じる摩擦

$$f_b = 6\pi\eta_0\xi,$$

が効いて、拡散係数 D_c は

$$\begin{aligned} D_c &= \frac{kT}{6\pi\eta_0\xi} \\ &= \frac{kT}{6\pi\eta_0 a} \tau^{1/4} \phi^{3/4}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

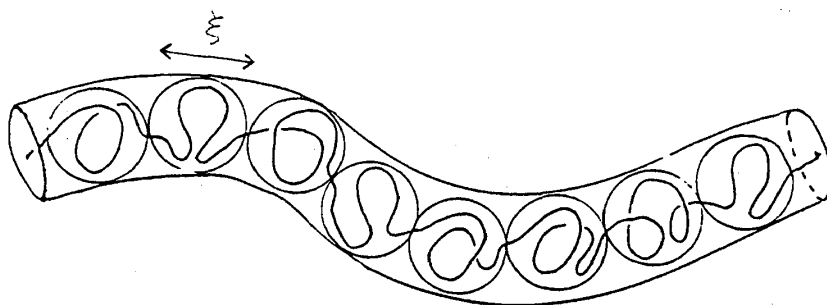


図 5-5

となる。

次にトレーサー拡散を考える。分子は他の鎖と絡まっていて自由に動けなくて図 5-5 に示しているような tube に沿って這うようにしか動けない。この運動を“レプテーション”という。tube の全長は $L_t = \xi \frac{n}{g_\phi}$ であり、一つのプロブにかかる摩擦は $f_b = 6\pi\eta_0\xi$ である。プロブが n/g_ϕ 個あるので tube にそってレプテーションするとき鎖全体が受ける摩擦は $f_b n/g_\phi$ となる。これから tube に沿う方向の運動の拡散係数は

$$D_t = \frac{kT}{f_b \frac{n}{g_\phi}} \quad (\text{Einstein's law}), \quad (5.36)$$

となる。最初の tube を抜けるまでの時間は

$$\tau_t = \frac{L_t^2}{D_t} = \frac{6\pi\eta_0}{kT} \left(\frac{n}{g_\phi} \xi \right)^3, \quad (5.37)$$

となる。この時間で $R(\phi)$ だけ動いたことになるので、空間的にみた並進拡散の拡散係数は

$$D_{\text{rep}} = \frac{R(\phi)^2}{\tau_t} = \frac{kT}{6\pi\eta_0\xi \left(\frac{n}{g_\phi} \right)^2}, \quad (5.38)$$

となる。この表式に

$$g_\phi = (\tau^{1/3}\phi)^{-5/4}$$

$$\xi = a\phi^{-3/4}\tau^{-1/4}$$

を代入すると

$$\tau_t = \left(\frac{6\pi\eta_0 a^3}{kT} \right) n^3 \phi^{3/2} \tau^{3/2} \propto M^3, \quad (5.39)$$

$$D_{\text{rep}} = \left(\frac{kT}{6\pi\eta_0 a} \right) \frac{1}{n^2 \phi^{7/4} \tau^{5/4}} \propto M^{-2}, \quad (5.40)$$

となることが分かる。ここで

$$\frac{6\pi\eta_0 a^3}{kT}$$

はモノマーが溶媒中をミクロな距離だけ動くのにかかるミクロな時間であり、

$$\frac{kT}{6\pi\eta_0 a}$$

はモノマーの拡散係数である。分子量 M が大きくなるとレプテーションにかかる時間は非常に長くなり巨視的な時間になる。

粘性率についてもスケーリングの考えを使うと、(2.14) の比粘性率

$$\eta_{sp} \equiv \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (5.41)$$

は

$$\eta_{sp} = [\eta] c f_\eta \left(\frac{c}{c^*} \right), \quad (5.42)$$

と書ける。ここで

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle r^2 \rangle_0^{3/2}}{M} M^{3\nu-1}, \quad (5.43)$$

である。 η_{sp} の n 依存性を

$$\eta_{sp} \propto n^b, \quad (5.44)$$

と表すと

$$b = 3 \quad (\text{reptation theory})$$

$$= 3.4 \quad (\text{experiment}).$$

であることが知られていて、理論と実験のくいちがいが見られる。これは未解決の問題のひとつである。 x が大きいところで $f_\eta(x) \sim x^{m_\eta}$ と仮定し、分子量依存性を消去すると

$$m_\eta = b/(3\nu - 1) - 1,$$

従って

$$\eta_{sp} = n^b c^{b/(3\nu-1)}, \quad (5.45)$$

が得られる。 $b = 3.4$ 、 $\nu = 0.5$ とすると

$$\eta_{sp} = n^{3.4} c^{6.8},$$

のような濃度依存性が見られる。

第6章 高分子溶液の構造形成(会合とゲル化)³⁷⁾

ここまでは分子間の相互作用として van der Waals 力のような比較的弱い相互作用だけを考えてきたが、本章では van der Waals 力に加えて、強い相互作用である“飽和性結合”も考慮しよう。飽和性結合の様な溶質間の強い相互作用があると、それによる分子の結合が起こり空間構造が形成されることがある。この現象を会合 (association) という。分子が二つ結合すればダイマーであり、数百個程度集まればミセル等をつくる。また会合した分子がネットワークを組んで巨視的な大きさになるとゲルになる。2成分系で生じるゲルネットワークの基本的な構造をまとめておこう(図6-1):

- (1) A鎖(低分子であってもよい)が溶媒中で結合してゲル化する($A \cdot A/S$ と記そう)。いわゆる熱可逆ゲルはこれに属し、ホモポリマーのネットワークが形成される。
- (2) A鎖とB鎖が結合してゲル化する($A \cdot B$ と記そう)。ヘテロポリマーのネットワークが形成される。クラスターは一種のブロック共重合体とみなせるので、特別な場合にはミクロ相分離も同時に起こる。この系ではマクロな相分離に加えてゲル化とミクロ相分離の三者が競合する興味深い現象が起こる。
- (3) B分子(短い鎖あるいは低分子)が両末端の結合によりA鎖(長い)を架橋する($A \cdot B \cdot A$ と記そう)。B分子が溶媒分子の時には溶媒和によるネットワーク形成である。
- (4) A分子、B分子がそれぞれ同一種内で結合しネットワークを形成する($A \cdot A/B \cdot B$ と記そう)。一般に異種ネットワークは混合し難いが、うまく混じり合えば相互貫入網目 (Interpenetrating Polymer Network: IPN) が形成される。

本章では飽和性結合を考慮することによりこのような現象を含んだ溶液の熱力学を考える。

ここでは出発点として第四章で述べた格子理論を採用する。A、B二成分から成る系を考え、それぞれの成分の分子重合度を n_A 、 n_B とする。系の体積を V 、格子点の間隔を a 、格子点の総数を Ω とすると、 $V = \Omega a^3$ の関係がある。さて各成分は飽和性結合により結合することができるので、模式的に書けば

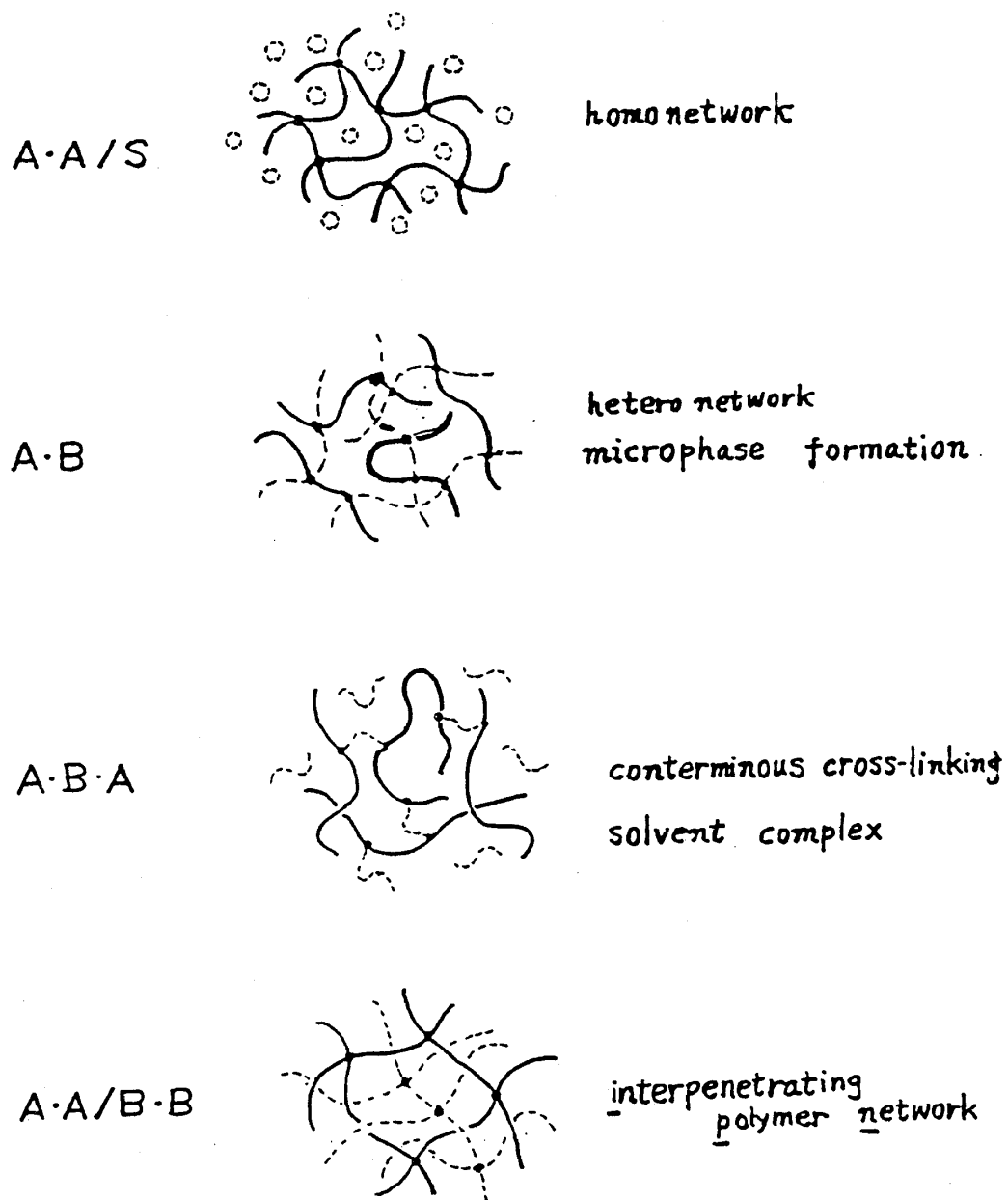


図 6-1 network-forming interaction

平衡での系の状態は図 6-2 の様になっているであろう。ここでは A 、 B が幾つか結合したものを"クラスター"と呼ぶことにする。クラスターがマクロなネットワークを組んだものはゲルであり、これはクラスターとは区別して考える。ここではクラスターの構造は問題にせずに、クラスターはクラスターを構成している各成分の数の組だけで特徴づけられるとする。つまりクラスター中の A 成分の数を l 、 B 成分の数を m とすると、クラスターはその組 (l, m) だけで特徴

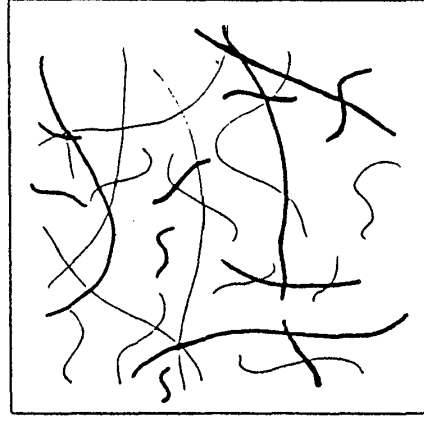


図 6-2

づけられ、このクラスターを (l, m) クラスターと呼ぶことにする。また系の中の (l, m) クラスターの数 N_{lm} とする。こうすると (l, m) クラスターの体積分率は

$$\phi_{lm} \equiv \frac{(n_A l + n_B m) N_{lm}}{\Omega}, \quad (6.1)$$

と表される。また数濃度 ν_{lm} を

$$\nu_{lm} \equiv \frac{N_{lm}}{\Omega}, \quad (6.2)$$

で定義する。定義から格子点の総数 Ω は

$$\Omega = \sum_{l,m} (n_A l + n_B m) N_{lm} + n_A N_A^G + n_B N_B^G, \quad (6.3)$$

となる。ここで N_A^G 、 N_B^G は、マクロなネットワーク中の A 、 B 成分分子の数である。ゾル中の A 、 B 成分の体積濃度 ϕ_A^S 、 ϕ_B^S はそれぞれ

$$\phi_A^S \equiv \sum_{l,m} (n_A l) \nu_{lm}, \quad (6.4(a))$$

$$\phi_B^S \equiv \sum_{l,m} (n_B m) \nu_{lm}, \quad (6.4(b))$$

となる。従ってゾル部分の体積濃度 ϕ^S は

$$\phi^S = \phi_A^S + \phi_B^S = \sum_{l,m} \phi_{lm}, \quad (6.5)$$

となる。ゲル化の起こらない系 (nongelling) やゲル化が起こる前 (pregel regime) では $\phi^S = 1$ であり、ゲル化が起こった後 (postgel regime) では $\phi^S < 1$ である。ゲル

化が起こった後ではゲル中にある A 、 B 成分の体積濃度 ϕ_A^G 、 ϕ_B^G は全体の体積濃度 ϕ_A 、 ϕ_B からゾル中の ϕ_A^S 、 ϕ_B^S の体積濃度を引いた量

$$\phi_A^G = \phi_A - \phi_A^S, \quad (6.6(a))$$

$$\phi_B^G = \phi_B - \phi_B^S, \quad (6.6(b))$$

で与えられる。 ϕ_A 、 ϕ_B は $\phi_A + \phi_B = 1$ の関係から独立ではないので、以後 $\phi_A = \phi$ 、 $\phi_B = 1 - \phi$ と表すことにする。

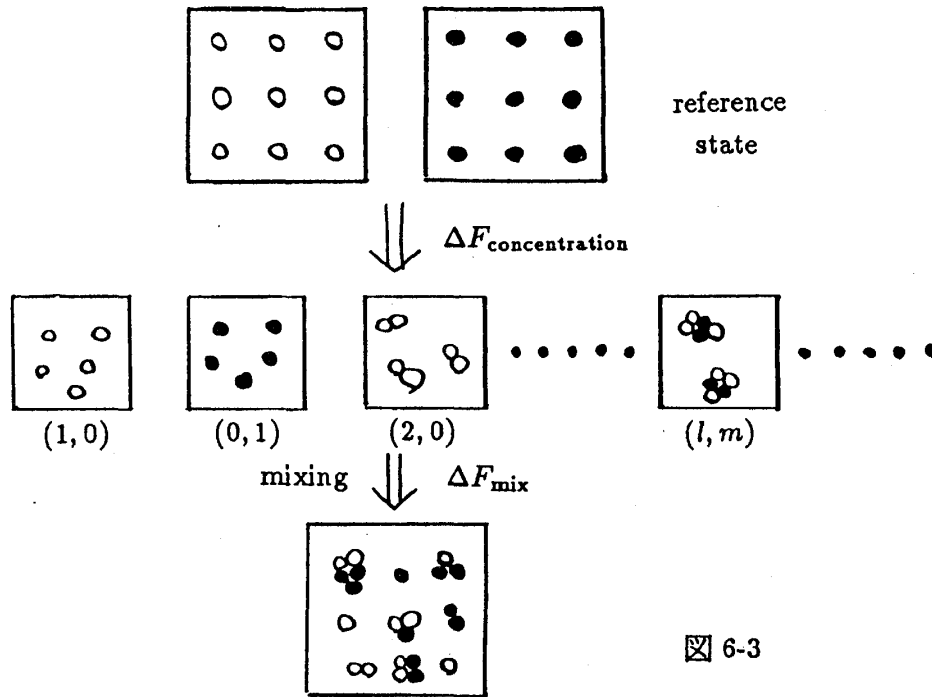


図 6-3

さて格子理論にならって自由エネルギーを、クラスターを作っていない各成分が孤立して存在している状態 (reference state) から孤立したクラスターをつくる過程と、そのクラスターを混合する過程の二段階に分けて考える (図 6-3)。孤立したクラスターをつくる過程での自由エネルギーの変化を ΔF_{rea} 、クラスターを混合する過程での自由エネルギーの変化を ΔF_{mix} とする。全体での自由エネルギーの変化はこれらの和

$$\Delta F = \Delta F_{\text{rea}} + \Delta F_{\text{mix}}, \quad (6.7)$$

で与えられる。 (l, m) クラスターをつくる時の自由エネルギーの変化は、孤立した (l, m) クラスターの化学ポテンシャル μ_{lm}^0 と各成分が孤立して存在してい

た時の化学ポテンシャル $l\mu_A^0 + m\mu_B^0$ の差である。これを総てのクラスターとゲルについて足し挙げれば ΔF_{rea} が次のように求まる:

$$\Delta F_{rea} = \sum_{l,m} (\mu_{lm}^0 - l\mu_A^0 - m\mu_B^0) N_{lm} + (\mu_A^{G0} - \mu_A^0) N_A^G + (\mu_B^{G0} - \mu_B^0) N_B^G. \quad (6.8)$$

ここで下付きの添字は成分、もしくは成分の組を表していて、上付きの添字の 0 はクラスターやゲルが孤立している状態での値であることを示している。混合のエントロピー変化は Flory-Huggins の表式を用いて

$$\beta \Delta F_{\text{mix}} = \sum_{l,m} N_{lm} \ln \phi_{lm} + \Omega \chi \phi (1 - \phi), \quad (6.9)$$

となる。ここで ΔF に β を掛けて無次元化し Ω で規格化した量 F

$$F \equiv \frac{\beta \Delta F}{\Omega}, \quad (6.10)$$

を定義する。(6.8)と(6.9)を(6.7)に代入すると

$$F = \beta \sum_{l,m} (\mu_{lm}^0 - l\mu_A^0 - m\mu_B^0) \nu_{lm} + \beta(\mu_A^{G0} - \mu_A^0) \nu_A^G + \beta(\mu_B^{G0} - \mu_B^0) \nu_B^G \\ + \sum_{l,m} \nu_{lm} \ln \phi_{lm} + \chi \phi(1 - \phi). \quad (6.11)$$

となる。これが出発点となる自由エネルギーの表式である。第四章での表式との相違点は ΔF_{rea} の項が付け加った点であり、後に見るようにこの項から様々な現象が引き出される。

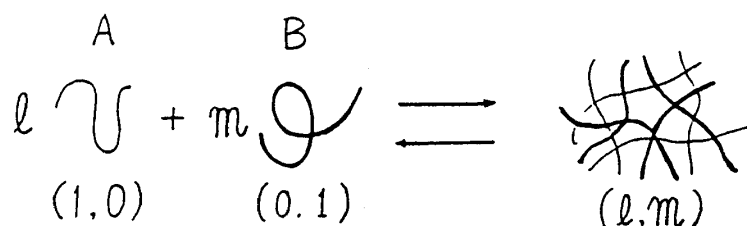


图 6-4

平衡状態では、 (l, m) クラスタとその構成要素である l 個の A 成分と m 個の B 成分との間には化学的な平衡 (図 6-4)、すなわち多重平衡、

$$l\mu_{10} + m\mu_{01} = \mu_{lm}, \quad (6.12)$$

が成立していなければならない。ここで $\mu_A^0 = \mu_{10}^0$ 、 $\mu_B^0 = \mu_{01}^0$ とも表されることを注意しておく。化学ポテンシャルは、次の熱力学の関係式

$$\mu_{lm} = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N_{lm}} \right)_{T, N_A^G, N_B^G, N_{ij} (i \neq l, j \neq m)}, \quad (6.13(a))$$

$$\mu_A^G = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N_A^G} \right)_{T, N_B^G, N_{ij}}, \quad (6.13(b))$$

$$\mu_B^G = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N_B^G} \right)_{T, N_A^G, N_{ij}}, \quad (6.13(c))$$

を用いて ΔF から計算することができる。計算結果を (6.12) に代入すると

$$\begin{aligned} \beta\mu_{lm} = & \beta(\mu_{lm}^0 - l\mu_A^0 - m\mu_B^0) + \ln \phi_{lm} + 1 - (n_A l + n_B m)\nu^S \\ & + \chi \{ n_A l(1 - \phi) + n_B m\phi - (n_A l + n_B m)\phi(1 - \phi) \}, \end{aligned} \quad (6.14(a))$$

$$\beta\mu_A^G = \beta\mu_A^{G0} - n_A \nu^S + \chi n_A (1 - \phi)^2, \quad (6.14(b))$$

$$\beta\mu_B^G = \beta\mu_B^{G0} - n_B \nu^S + \chi n_B \phi^2, \quad (6.14(c))$$

が得られる。ここで ν^S はゾル部分にあるクラスタの数濃度で次のように書き表される：

$$\nu^S = \sum_{l,m} \nu_{lm} = \frac{\phi^S}{\langle n_A l + n_B m \rangle}. \quad (6.15)$$

この関係は

$$\begin{aligned} \phi^S &= \sum_{l,m} \phi_{lm} = \sum_{l,m} (ln_A + mn_B) \nu_{lm} \\ &= \frac{\sum_{l,m} (ln_A + mn_B) \nu_{lm}}{\sum \nu_{lm}} \nu^S \\ &= \langle ln_A + mn_B \rangle \nu^S, \end{aligned}$$

から分かる。ここで $\langle \dots \rangle$ は数平均を表す。

(6.14) を (6.12) に代入して整理すると、 (l, m) クラスタの体積分率が ϕ_{10} と ϕ_{01} で書けるという結果が得られる：

$$\phi_{lm} = K_{lm} \phi_{10}^l \phi_{01}^m. \quad (6.16)$$

ここで K_{lm} の具体的な表式は

$$K_{lm} = e^{l+m-1-\Delta_{lm}}, \quad (6.17)$$

である。但し Δ_{lm} は

$$\Delta_{lm} = \beta(\mu_{lm}^0 - l\mu_{10}^0 - m\mu_{01}^0), \quad (6.18)$$

である。 Δ_{lm} は孤立した (l, m) クラスタを作るのに必要なエネルギーを無次元化した量であり、会合してクラスタを作った方がエネルギー的に得な場合には Δ_{lm} は負になる。この時 K_{lm} は (6.17) に従って指数関数的に大きくなる。つまり K_{lm} は会合のしやすさを表す定数になっていて会合定数 (association constant) という。つまり式 (6.16) の意味するところは、クラスタを作った方がエネルギーが下がる場合には K_{lm} が大きくなり、 (l, m) クラスタの体積分率が大きくなるということである。しばらくは K_{lm} の形は問題にしないで一般的な議論を続けよう。

さて以下の議論では簡単の為に $x \equiv \phi_{10}$ 、 $y \equiv \phi_{01}$ と表すことにする。ゾル部分の体積分率は (6.16) から

$$\begin{aligned} \phi^S(x, y) &= \sum_{l, m} \phi_{lm} \\ &= \sum_{l, m} K_{lm} x^l y^m. \end{aligned} \quad (6.19)$$

と書ける。ゲル部分がなければ $\phi^S(x, y) = 1$ で、ゲル部分があれば $\phi^S(x, y) < 1$ である。また (6.16) から ν^S は

$$\begin{aligned} \nu^S(x, y) &= \sum_{l, m} \nu_{lm} \\ &= \sum_{l, m} \frac{K_{lm}}{n_A l + n_B m} x^l y^m, \end{aligned} \quad (6.20)$$

となる。(6.20) を使うと、ゾル部分の A 、 B の体積分率は

$$\phi_A^S = n_A x \frac{\partial \nu^S}{\partial x}, \quad (6.21(a))$$

$$\phi_B^S = n_B y \frac{\partial \nu^S}{\partial y}, \quad (6.21(b))$$

と書ける。

さてここからはゲル化しているかどうかで、つまり (6.19) の級数が収束するかどうかで場合わけをして考える。

(1) ゲル化しない系 (nongelling)、あるいはゲル化が起きる前 (pregel regime)

この時は (6.21) は

$$n_A x \frac{\partial \nu^S}{\partial x} = \phi, \quad (6.22(a))$$

$$n_B y \frac{\partial \nu^S}{\partial y} = 1 - \phi, \quad (6.22(b))$$

と書ける。これは x 、 y についての連立方程式になっている。これを解いて ϕ の関数として $x(\phi)$ 、 $y(\phi)$ 、つまり孤立している各成分の体積分率が求まれば、(6.16) から総てのクラスターの体積分率を求めることができる。

(2) ゾルーゲルの転移 (sol-to-gel transition)

2重ベキ級数 $\phi^S(x, y)$ (式 (6.19)) の収束条件で判定できる。一般に (x, y) 平面上の単位正方形内に ϕ^S の収束領域を示す境界線が存在する。境界線はゲル化のタイプによって異なるが代表例を図 6-5 に示してある。この境界線の外側では級数は発散するが、線上では有限の値 (濃度 ϕ による) をとる。また、 ϕ のある領域でこの有限値は 1 より小さくなるので、収束条件を示す境界線を温度-濃度平面にマップしなおせばゾルーゲル転移線が相図上で得られる。以下の例 3 で詳細を示す。

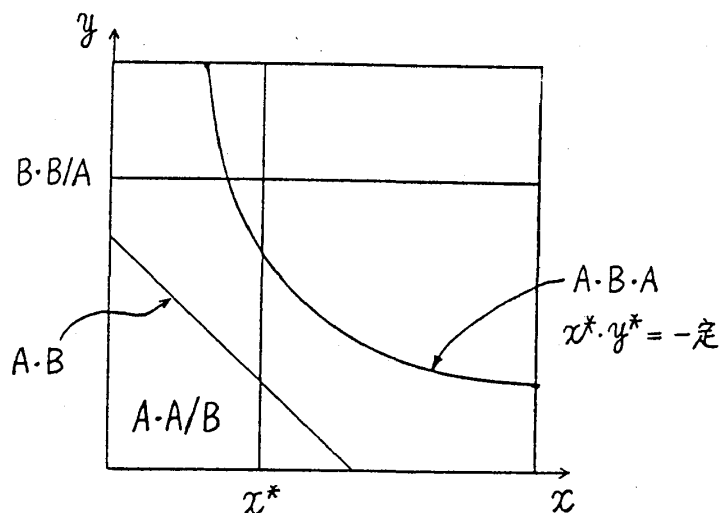


図 6-5

(3) ゲル化が起きた後 (post gel regime)

この時は平衡の条件

$$\mu_{10} = \mu_A^G, \quad (6.23(a))$$

$$\mu_{01} = \mu_B^G, \quad (6.23(b))$$

を満たさなければならない。 $x^*(\phi)$ 、 $y^*(\phi)$ が次のように決まる：

$$x^*(\phi) = e^{\delta_A - 1}, \quad (6.24(a))$$

$$y^*(\phi) = e^{\delta_B - 1}, \quad (6.24(b))$$

ここで $\delta_i = \beta(\mu_i^{G0} - \mu_i^0)$ である。

さて次に溶液の性質を考えよう。ギブスの自由エネルギーはギブス・デュエムの関係から

$$\begin{aligned} g &= \sum_{l,m} \mu_{lm} \nu_{lm} + \mu_A^G \nu_A^G + \mu_B^G \nu_B^G \\ &= \frac{\mu_A^0}{n_A} \phi + \frac{\mu_B^0}{n_B} (1 - \phi) \\ &\quad + \beta^{-1} \left\{ \frac{\phi}{n_A} \ln x + \frac{1 - \phi}{n_B} \ln y + \frac{\phi}{n_A} + \frac{1 - \phi}{n_B} - \nu^S(x, y) + \chi \phi (1 - \phi) \right\}. \end{aligned} \quad (6.25)$$

となる。この自由エネルギーからスピノーダル線を決めることができる。ゲル化が起きる前では

$$\frac{\kappa_A(\phi)}{n_A \phi} + \frac{\kappa_B(\phi)}{n_B (1 - \phi)} - 2\chi = 0, \quad (6.26)$$

となる。ここで $\kappa_A(\phi)$ 、 $\kappa_B(\phi)$ は

$$\kappa_A = \phi \frac{\partial \ln x}{\partial \phi}, \quad (6.27(a))$$

$$\kappa_B = -(1 - \phi) \frac{\partial \ln y}{\partial \phi}, \quad (6.27(b))$$

で与えられる。この表式と第四章での Flory-Huggins の理論との違いは、 $\kappa_A(\phi)$ 、 $\kappa_B(\phi)$ という ϕ の関数が現れたことである。ゲル化が起こった後では x, y は x^*, y^* に固定されるので、自由エネルギーの表式で x, y を x^*, y^* におきかえてから微分する。この時スピノーダル線は (6.26) と同じ形の式で与えられるが、 $\kappa_A(\phi)$ 、 $\kappa_B(\phi)$ は次の $\kappa_A^*(\phi)$ 、 $\kappa_B^*(\phi)$ に置き換えられる：

$$\kappa_A^*(\phi) = \phi \frac{d}{d\phi} \left(1 + \phi_A^G \frac{d}{d\phi} \right) \ln x^*, \quad (6.28(a))$$

$$\kappa_B^*(\phi) = -(1 - \phi) \frac{d}{d\phi} \left(1 - \phi_B^G \frac{d}{d\phi} \right) \ln y^*, \quad (6.28(b))$$

さてここからは具体的な系で K_{lm} の表式を考えて、(6.22) を解く事を考えよう。

例 1. dimer formation

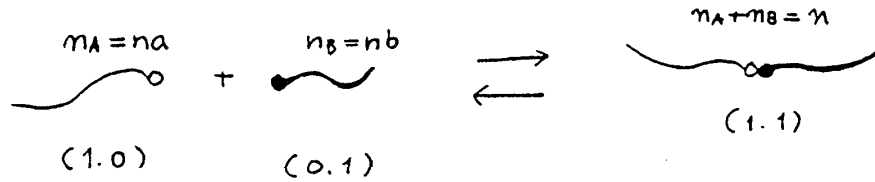


図 6-6

この例では、図 6-6 の様に結合できる箇所を分子の片方の端だけに持つ二種類の高分子の系を考える。つまり (1, 0) タイプの高分子と (0, 1) タイプの高分子が結合して、(1, 1) タイプの高分子ができるものとする。勿論 nongelling である。(1, 1) タイプの高分子は block copolymer となる。それぞれの重合度を $n_A = na$ 、 $n_B = nb$ とし、また $n_A + n_B = n$ つまり $a + b = 1$ とする。尚以下では簡単の為に $x = \phi_{10}$ 、 $y = \phi_{01}$ 、 $z = \phi_{11}$ と書くことにする。前節で一般的に導出した表式 (6.16) はこの場合

$$z = Kxy, \quad (6.29)$$

となる。会合定数 K は

$$K = e^{1-\Delta}, \quad (6.30)$$

となる。但し

$$\Delta = \beta(\mu_2^0 - \mu_{10}^0 - \mu_{01}^0), \quad (6.31)$$

である。また

$$\nu = \frac{1}{n} \left(\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + Kxy \right), \quad (6.32)$$

であるから、(6.22) は

$$nax \frac{\partial \nu}{\partial x} = x(1 + aKy), \quad (6.33(a))$$

$$nby \frac{\partial \nu}{\partial y} = y(1 + bKx), \quad (6.33(b))$$

と書ける。この連立方程式を解くと、(1,0)、(0,1)タイプの高分子の体積分率が

$$x = \phi - az, \quad (6.34(a))$$

$$y = 1 - \phi - bz, \quad (6.34(b))$$

と求められる。またこれらを(6.29)に代入すると(1,1)タイプの高分子の体積分率が

$$z = z(\phi) = \frac{1}{2ab} \{a(1-\phi) + b\phi + K^{-1} + \sqrt{D(\phi)}\}, \quad (6.35)$$

であることが分かる。ここで $D(\phi) \equiv (a(1-\phi) + b\phi + K^{-1})^2 - 4ab\phi(1-\phi)$ である。(6.35)では ϕ 、つまりA分子の体積分率を与えれば z が決まる。その z を(6.34)に代入すると x 、 y が決まる。 x 、 y 、 z が分かれば化学ポテンシャルが分かるので、溶液の熱力学的な性質が議論できることになる。さて次に相図を書くことを考えよう。そのためには K の値を与えなければいけないのだが、ここでは K をエネルギーとエントロピーの部分に分けて

$$K = e^{1-\Delta} \equiv \lambda_0 e^{-\beta\epsilon}, \quad (6.36)$$

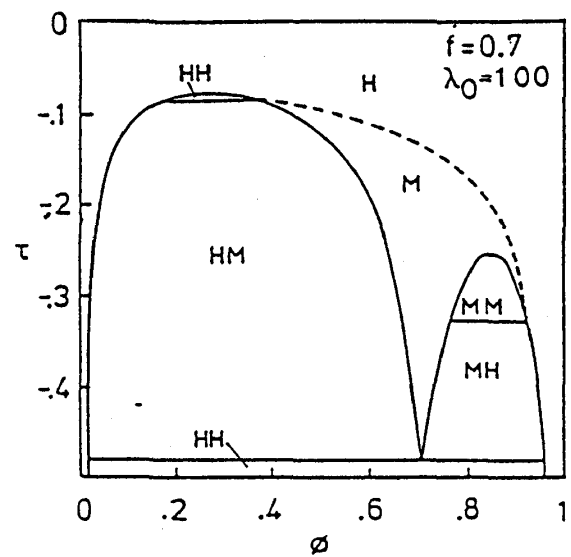
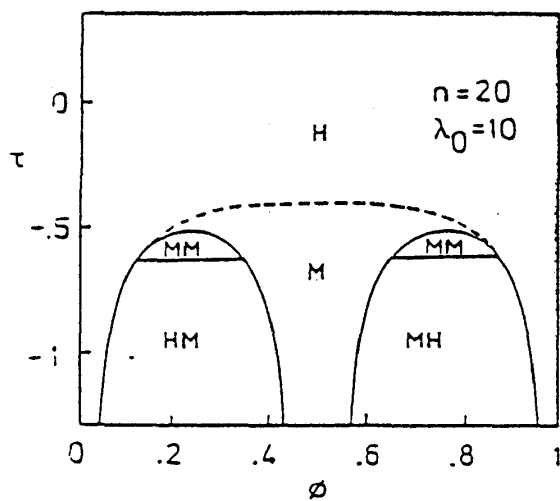
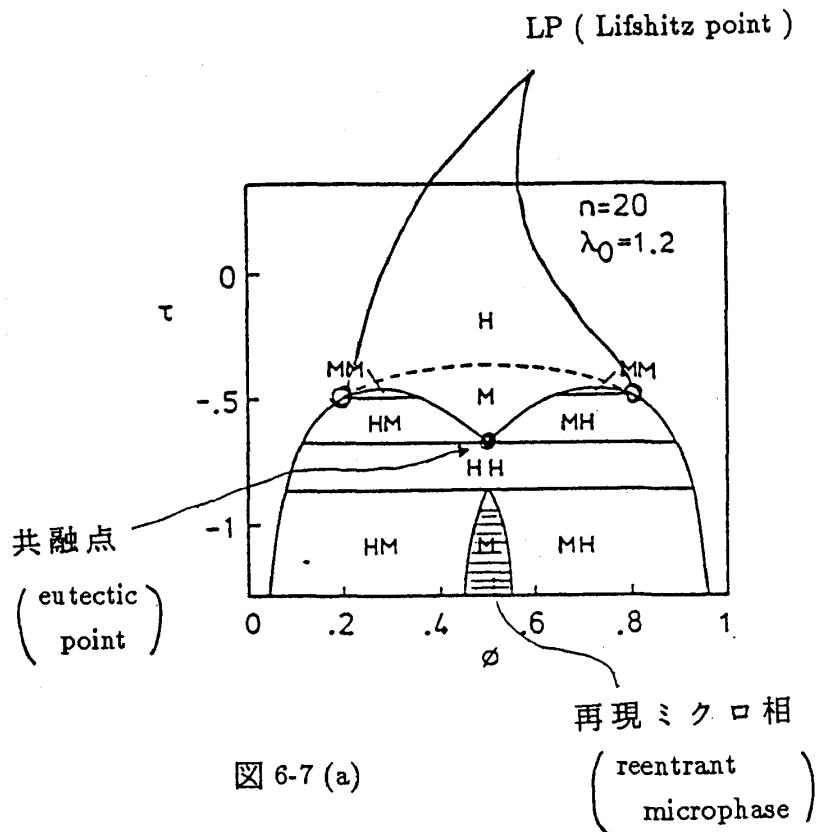
と書く。ここで ϵ は結合に必要なエネルギーで、 λ_0 は結合によるエントロピー変化等を含んだ定数である。以下では λ_0 はパラメーターとして変えることにする。また χ パラメーターの温度依存性は第三章の議論から

$$\chi = \frac{1}{2} - \Phi\tau$$

とする。ここで τ は $\tau = 1 - \Theta/T$ である。

尚、本節での議論ではマクロな相分離だけを考えているが、block copolymerの割合が多くなってくるとそれだけでミセルやラメラをつくり、ミクロ相分離を起こすようになる。実際には濃度ゆらぎの空間依存性も考慮してミクロ相分離も同時に考えなければならない。

図6-7(a)に得られた相図と使ったパラメーターの値を示している。ここでHと書いているのは一様相の事であり、Mと書いているのは、ミクロ相分離を起こしている相の事である。実線はマクロな相共存線で、散乱関数から求めたミクロ相分離も起こす境界線も点線で表してある。尚、本節の議論だけからでは



点線の導出はできない*。 リフシッツ点 (LP)、共融点 (eutectic point)、低温で

* 散乱関数 $S(q)$ が 0 でない波数で発散する条件から求まる。散乱関数およびミクロ相形成についての説明は別の機会にゆずる。

のマイクロ再現相 (reentrant microphase) の出現などが会合系での主な特徴である。図 6-7(b) の相図は homopolymer と block copolymer のブレンドの実験で得られた相図と非常に良く似ている事が分かる。図 6-7(c) は A 、 B が非対称な場合である。

例 2 溶媒和 (solvation)

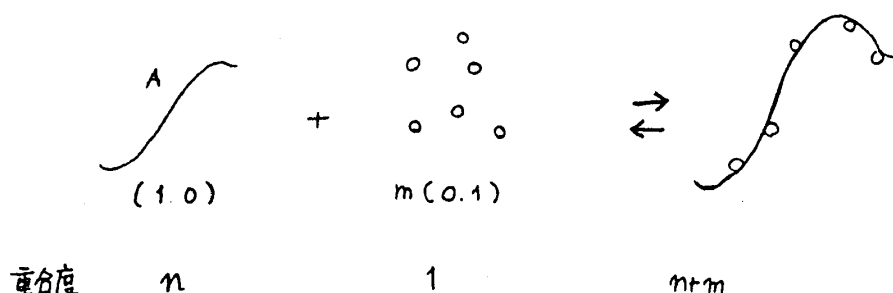


図 6-8

この例では図 6-8 の様に高分子と溶媒分子が水素結合等によって結合する場合、つまり会合が起こる場合を考える。高分子を $(1, 0)$ 、溶媒を $(0, 1)$ として、一個の高分子と m 個の溶媒が結合してできる会合体を $(1, m)$ とする。また一個の高分子には結合できる箇所が f 個あるとする。会合していない高分子、会合していない溶媒、会合体 $(1, m)$ の重合度をそれぞれ n 、 1 、 $n+m$ とし、体積分率をそれぞれ x 、 y 、 ϕ_{1m} とする。この時 $\nu_{10} = x/n$ 、 $\nu_{01} = y$ 、 $\nu_{1m} = \phi_{1m}/(n+m)$ である。ゾル部分の体積分率 ϕ^S は、ここではゲル化はないので、

$$\phi^S = y + \sum_{m=0}^f \phi_{1m} = 1, \quad (6.37)$$

である。また

$$\nu^S = y + \sum_{m=0}^f \nu_{1m}, \quad (6.38)$$

である。

式(6.16)はこの場合

$$\phi_{1m} = K_m x y^m, \quad (6.39)$$

となる。会合定数 K_m は

$$K_m = e^{m-\Delta_m}, \quad (6.40)$$

で与えられる。ここで Δ_m は、

$$\Delta_m = \beta(\mu_{1m}^0 - \mu_{10}^0 - m\mu_{01}^0). \quad (6.41)$$

である。

例1と同様に Δ_m をエネルギーの項 ΔE とエントロピーの項 ΔS とに分けて考える：

$$\Delta_m = \beta(\Delta E - T\Delta S). \quad (6.42)$$

まずエントロピーの項は次のように二つの項からなる、

$$\Delta S = \Delta S_{\text{com}} + \Delta S_{\text{dis}}. \quad (6.43)$$

ΔS_{com} (combinatorial entoropy change) は、溶媒が一本の高分子の f 個の結合できるサイトの中から結合する m 個のサイトを選ぶ場合の数からの寄与であり、次式で与えられる：

$$\Delta S_{\text{com}} = k_B \ln W_m. \quad (6.44)$$

ここで、 W_m は f 個の中から m 個を選ぶ組合せの数であり、

$$W_m = {}_f C_m, \quad (6.45)$$

となる。 ΔS_{dis} (configurational entoropy change) は、次のように書ける、

$$\Delta S_{\text{dis}} = S(n, m) - S(n, 0) - mS(1, 0). \quad (6.46)$$

ここで $S(n, m)$ は第四章の (4.10) 式の解配向のエントロピーであり、

$$S(n, m) = k_B \ln \left(\frac{(n+m)z(z-1)^{n+m-2}}{\sigma e^{n+m-1}} S_1^m \right), \quad (6.47)$$

で与えられる。ここで S_1 の対数は高分子と溶媒がボンドを一つ作ったときのエントロピー変化である。(6.47)を使うと ΔS_{dis} は

$$\Delta S_{\text{dis}} = k_B \ln \left(\frac{n+m}{n} \lambda_0^m \right), \quad (6.48)$$

とまとめられる。ここで λ_0 は

$$\lambda_0 \equiv \frac{\sigma(z-1)^2 S_1}{ze}$$

であり、これは一個のボンドを作るときのエントロピー変化に関係したパラメーターである。エネルギー変化 ΔE は一つのボンドを作るのに必要なエネルギーを ε とすると、次式で与えられる

$$\Delta E = -m\varepsilon. \quad (6.49)$$

(6.43)、(6.44)、(6.46)、(6.49) を (6.40) に代入すると会合定数 K_m は

$$K_m = \frac{n+m}{n} f C_m (\lambda_0 e^{\beta\varepsilon+1})^m, \quad (6.50)$$

となる。

さてここでも連立方程式 (6.22) を解くと、 x 、 y が ϕ の関数として求まる。溶液の中にいれる高分子の体積分率 ϕ は外から与える量なので、これを与えれば x 、 y の体積分率が分かり、(6.39) から全ての会合体の体積分率が計算できる。つまり、化学ポテンシャルが計算できることになる。さてこの様にして得た化学ポテンシャルを基にして書いた相図の例を図 6-9 に示している。実線が共存線、点線がスピノーダル線を表している。図 6-9 には、一つの λ_0 に対して重合度を変えたときの相図を同時に書いてあり、重合度は図中に数字で示している。ここで特徴的なのは通常の Flory-Huggins の理論でも得られる上に臨界点がある相図 (Upper Critical Solution Temperature: UCST) と同時に、 $n \sim 10^3$ 以下の時にはその高温側に閉じた相共存領域 (closed-loop miscibility gap) が現れている事である。これは直感的には次のように理解できる。高温で溶媒と高分子が一様になっている系の温度を下げていくと、会合があまり起こっていないときには溶媒は貧溶媒になるので相共存線が現れる。しかし今の場合には高分子と会合している溶媒の数が増えてくると溶媒同士は混じり易いので、溶媒と結合した高分子と溶媒は混じり易くなる、つまり溶媒が再び良溶媒になって相共存線が消える。しかしこの結合は飽和性結合、つまり一本の高分子には最大 f 個の溶媒までしか結合できないので、更に低温では溶媒は貧溶媒になり、再び相共存線が現れることになる。

$\lambda_0 = 0.002$ で重合度を増していくと、相共存領域は広がって $n = 10^4$ では下の相共存領域と上の閉じた相共存領域がぶつかって砂時計型 (hourglass) と呼ばれる相図が出現している。LCST と下の方の UCST が丁度一点で合一するような重合

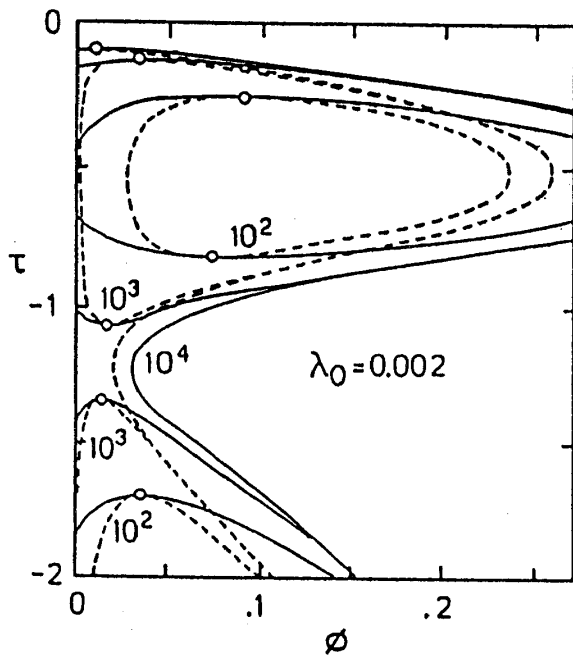


図 6-9

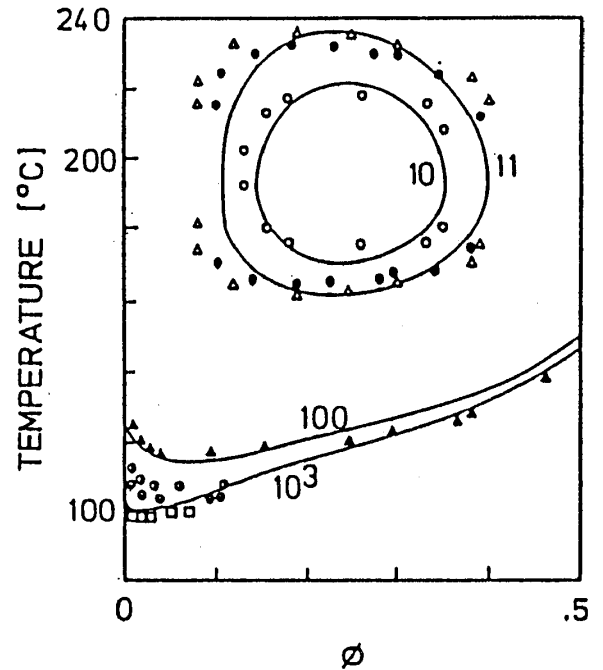


図 6-10

度が存在し、このとき臨界点は多重臨界点となる。図の例では $n \sim 10^3$ となっている。このような相図は高分子ブレンド系でも多く見られる。

図 6-10 には PEO/H₂O (水中のポリエチレンオキシド) の実験結果と理論との比較を示しているが、非常によく一致しているのが分かる。

例3 ゲル化の例 $A \cdot A/S$

ゲル化が起こる場合の簡単な例として溶媒中でのホモポリマーネットワークを考えよう。 f 個の官能基を持つ A 鎖 (重合度を n とする) が l 個結合してできるクラスターは $(l, 0)$ と書ける ($l = 1, 2, \dots, \infty$)。クラスター形成の自由エネルギー $\Delta_{l,0}$ を求めると会合定数 $K_{l,0} = e^{l-1-\Delta_{l,0}}$ が求まり、クラスターの体積分率

$$\phi_{l,0} = K_{l,0} x^l, \quad (6.51)$$

が得られる。 $\Delta_{l,0}$ を一般的に求めるのは困難であるから、ここでは tree model (図 6-11) で近似する。このモデルでは A 鎖は互いに結合しているがクラスター内部にはループがない (Cayley tree)。従って官能基の反応で形成されたボンド

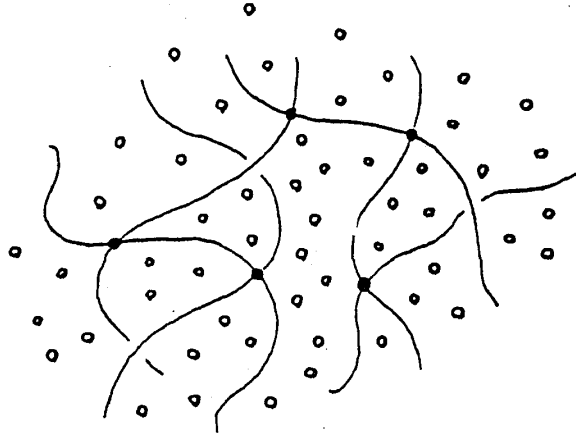


図 6-11 Cayley tree モデル

は $l-1$ 個、未反応の基は $fl-2(l-1)$ 個ある。反応させる官能基の選び方の数を $w_{l,0}$ とすると一つのクラスターの内部分配関数は

$$Z_{l,0}^0 = \frac{w_{l,0}}{l!} p^{l-1} (1-p)^{fl-2l+2}, \quad (6.52)$$

で与えられる。ここで p は 1 組の反応基ペアが反応している確率で平衡条件から

$$\frac{p}{(1-p)^2} = e^{-\beta \Delta f_0}, \quad (6.53)$$

のように、反応（ボンド形成）の自由エネルギー変化 $\Delta f_0 = \Delta \epsilon - T \Delta s$ を使って表せる。また、 $w_{l,0}$ は組合せを考えて

$$w_{l,0} = \frac{(fl-l)! f^l}{(fl-2l+2)!}, \quad (6.54)$$

であることが分かる。この分布 (6.52) は Stockmayer によって最初に導出されたので Stockmayer 分布と呼ばれる。クラスターの内部自由エネルギーは $\beta \mu_{l,0}^0 = -\ln Z_{l,0}^0$ で得られるので定義 (6.18) 式から $\Delta_{l,0}$ が分かったことになる。代入して整理すると

$$\lambda K_{l,0} = \omega_l (f\lambda)^l, \quad (6.55)$$

となる。ここで、

$$\lambda = \lambda(T) \equiv e^{1-\beta \Delta f_0}$$

$$\omega_l \equiv \frac{(fl-l)!}{l!(fl-2l+2)!}$$

である。 λ は以下で濃度 ϕ と一緒に現れるので温度シフト因子と呼ぶことにする。定義から

$$\lambda\phi^S(x, y) = y + \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l x^l, \quad (6.56)$$

となる。ここでは $x \equiv f\lambda(T)\phi_{1,0}$, $y \equiv \lambda(T)\phi_{0,1}$ である(温度シフトを含ませて x, y を定義してある。)。右辺に現れたべき級数の性質はStockmayerによって調べられており、一般に k 次のモーメントを

$$G_k(x) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} l^k \omega_l x^l, \quad (6.57)$$

で定義すると

$$fG_0(x) = \frac{\alpha(1 - f\alpha/2)}{(1 - \alpha)^2}, \quad (6.58a)$$

$$fG_1(x) = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2}, \quad (6.58b)$$

などである。ただし、 α は $x = \alpha(1 - \alpha)^{f-2}$ で定義される x の関数である。モーメントの収束半径は $x^* = (f-2)^{f-2}/(f-1)^{f-1}$ で与えられる。関数 $fG_0(x)$ を x に対してプロットしたものを図6-12に示す。 x^* で有限値 $fG_0(x^*) = 1/2(f-2)$ をとる。

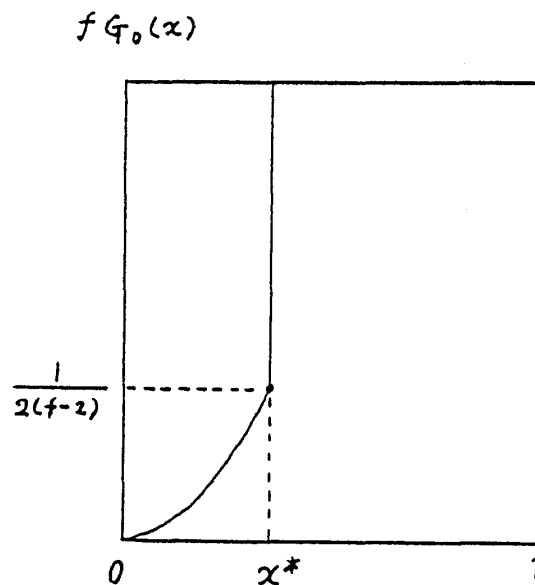


図 6-12 関数 $fG_0(x)$ のグラフ

同様にして $\nu^S(x, y)$ を求め、一般的な手順 (6.22) 式を実行すると $y = \lambda(1 - \phi)$ および

$$fG_0(x) = (f\lambda)\phi, \quad (6.59)$$

の関係が得られ x, y が ϕ の関数として求まったことになる。 ϕ を 0 から増していくと $f\lambda\phi \leq fG_0(x^*) = 1/2(f-2)$ の間は (6.59) から x がひとつ求まるが、 $f\lambda\phi \geq fG_0(x^*)$ となるや否や x は定数 x^* に固定され (6.54) 式は

$$\phi^S(x, y) = 1 - \phi + \frac{1}{2\lambda f(f-2)} < 1, \quad (6.60)$$

となり規格化条件を満たせなくなる。不足分

$$\phi^G = \phi - \frac{1}{2\lambda f(f-2)}, \quad (6.61)$$

が無限級数の中に収容できなかった分で、 ∞ サイズのネットワークの寄与 (ゲル部分の体積分率) と考えられる。結局ゾルーゲルの転移線は (6.59) 式で $x = x^*$ とおいた

$$2f(f-2)\lambda(T)\phi = 1, \quad (6.62)$$

で求められることが分かった。以下 $\kappa_A(\phi), \kappa_A(\phi)$ などを手順に従って求め、 $\lambda(T) = \lambda_0 e^{-\beta\epsilon}$ とおいて数値計算から求めた相図を示す。図 6-13 には A 分子が低分子 ($n=1, f=3$) の場合を λ_0 の値に従って 3 つの例を示してある。縦軸の温度は $\tau = 1 - \Theta/T$ である。点線はゾルーゲルの転移線、binodal と spinodal の間の準安定領域は細線をつけて表示してある。図 6-13 (a) (小さな λ_0) では臨界点 (CP) があり転移線は binodal と右肩で交わっている。 λ_0 を少し増すと交差点が上に盛り上がってとがってくる (図 6-13 (b))。ゾルーゲル転移は 2 次相転移であることが浸透圧の計算からわかるので、この交差点は三重臨界点 tricritical point (TCP) である。また横線 $S_1 S_2 G$ で示された特別の温度では 3 相 (希薄ゾル S_1 、濃度ゾル S_2 、ゲル G) が共存する。さらに λ_0 を大きくすると (図 6-13 (c))、臨界点が消滅し、TCP のみが残った相図に移行する。この相図は ^3He と ^4He の溶液で観測される相図に似ている。He の場合はゲル化のかわりに超流動相転移が起こる。

図 6-14 にはアタクチックポリスチレンの二硫化炭素溶液で観測された相図のデータと理論計算との比較を示してある。高分子ゲルだから分子量 $M_w = 3 \times 10^4$ に合わせて $n=300$ にとってある。 f は不明だが 1 本鎖上のスチレン diad か triad の数に対応すると考えられるので n より 1 桁小さく見積っている。 λ_0 をパラメータにして理論計算の fitting を行った。

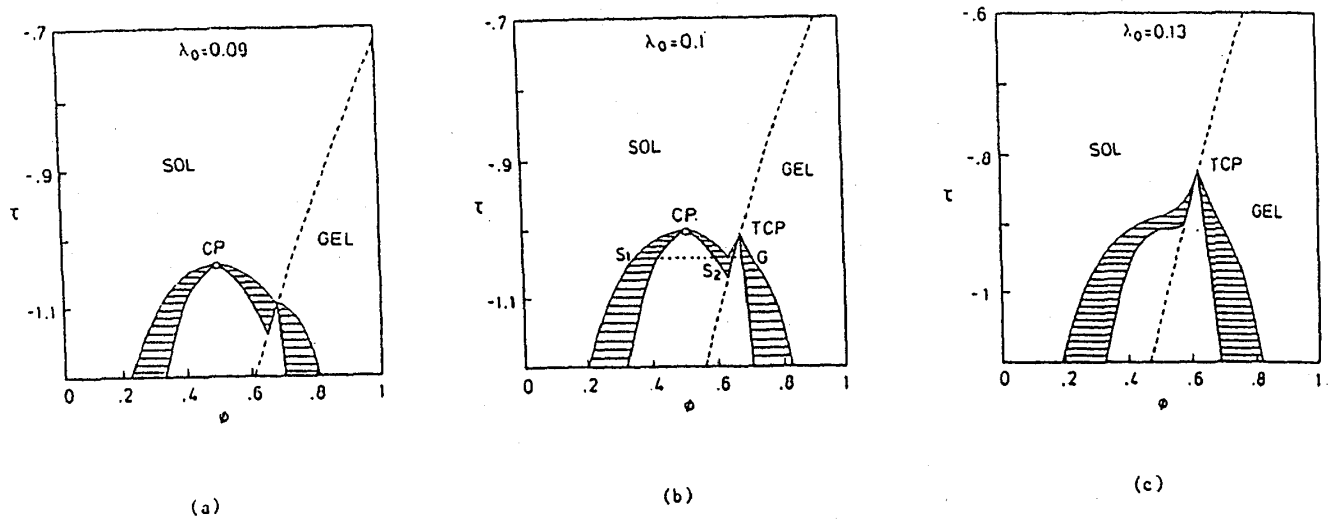


図 6-13 熱可逆ゲルの相図

(低分子ゲルの場合)

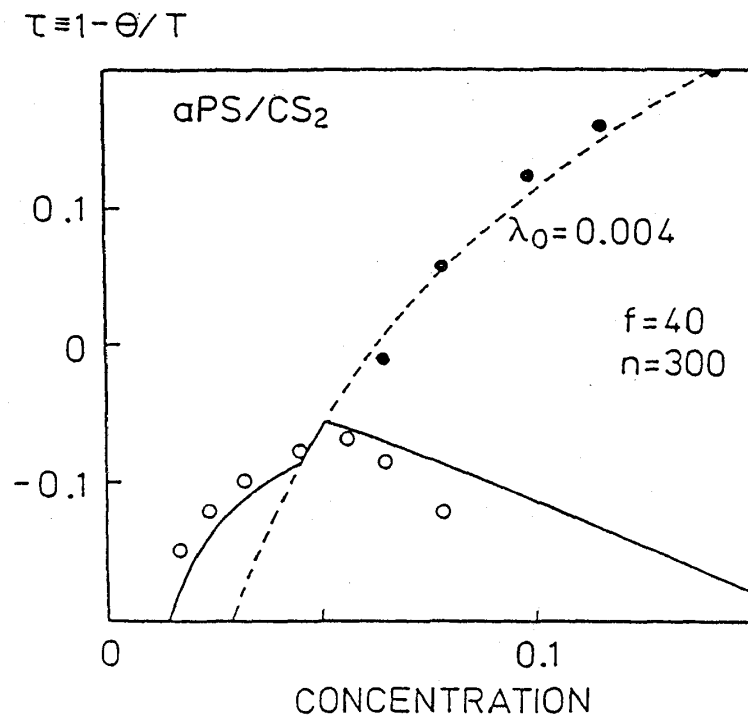


図 6-14

ポリスチレン/二硫化炭素溶液の温度-濃度平面での相図。

ゾルーゲル転移(点線)とスピノダル線(実線)。

●印は実験データ。

まとめ

図1-1のダイアグラムにもどる。この講義では溶液からゲルにかけての部分の熱的性質について話すことができた。しかし高分子科学全体からみると以上はほんの序論にすぎない。例えば同じ液体やゲルであっても

分子運動のダイナミックス

高分子液体の流動特性

ネットワークの弾性的性質

多成分系のモルフォロジー

相分離のダイナミックス

表面の物性

などのトピックスについて膨大な量の研究が蓄積されている。また講義ではふれることのできなかつた結晶化やガラス転移などにも低分子物質では見られない特性が現れる。これらの話題については現在のところ対応する専門書かレビューを参照する他に方法はない。私の講義ノートもこれらの内容について第7章以下に混沌として果てしなく続いている。その中に息づいているものをひとつの視点から整理し順序づけるのが私の夢である。

— 後記 —

この講義ノートは1989年12月20～22日の間九州大学理学部大学院で行った集中講義の内容をまとめたものである。講義の機会を与えて下さった川崎恭治先生に深く感謝します。また、献身的な尽力で講義を記録し、ワープロで仕上げてくれた川崎研究室大学院生の古賀毅君、中原明生君に深く感謝します。

問題の解答

問題 1

ポリアクリル酸では $D^* = 2 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ である。1cm 動くのにかかる時間はどれくらいになるか。

(解)

特徴的な距離 l を拡散するのに要する特徴的な時間 T は

$$T \simeq \frac{l^2}{D^*}$$

と見積れるので、 $l = 1\text{cm}$, $D^* = 2 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ では

$$T \simeq 5 \times 10^6 \text{s} \simeq 1389 \text{h}$$

である。ちなみに 1389h は約 58 日。

問題 2

3 つのモデルで C_1, C_2 を求めよ。

(解)

(1) ランダムフライトモデル⁴⁾

z 成分に注目すればランダムフライトモデルでは確率密度 $W(R_z)$ は

$$W(R_z) = \left(\frac{1}{4\pi a^2} \right)^N \int \prod_{i=1}^N d^3 l_i \delta(|l_i| - a) \delta(R_z - \sum_{j=1}^N l_{jz})$$

と書ける。 $w(\vec{l})$ の等方性より $W(\vec{R})$ も等方的であり軸の選び方に依らないはずなので、以後添字 z を省略する。ラプラス変換をして計算すると

$$\begin{aligned} \bar{W}(s) &\equiv \int W(R) e^{-Rs} dR \\ &= \left[\frac{\sinh sa}{sa} \right]^N, \end{aligned}$$

ノート作成者注: 解答作成にあたっては九大理学部大学院生谷口貴志君の協力があつた。尚、解答中の(注)は田中先生によるものである。

となるので $W(R)$ は逆変換

$$W(R) = \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{Rs} \left[\frac{\sinh(sa)}{sa} \right]^N ds, \quad (1)$$

により求められる。ここでは N が十分大きいとして (1) の積分を鞍点法により見積る。まず (1) を次のように書き直す。

$$W(R) = \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{Nf(s)} ds, \quad (2)$$

ここで

$$f(s) = sa \frac{R}{Na} + \log \left(\frac{\sinh(sa)}{sa} \right)$$

である。鞍点では

$$f'(s) = -\frac{R}{N} + aL(sa) = 0, \quad (3)$$

を満たす。ここで L は Langevin 関数である。(3) を満たす点を s^* と書くと

$$s^* = -\frac{1}{a} L^{-1} \left(\frac{R}{Na} \right)$$

である。ここで L^{-1} は逆 Langevin 関数である。 $f(s)$ を s^* のまわりで展開すると

$$f(s) = f(s^*) + \frac{1}{2}(s-s^*)^2 f''(s^*) + \dots$$

となる。

$$f''(s) = \frac{a}{(sa \sinh(sa))^2} (\sinh^2(sa) - (sa)^2)$$

であるので、実軸上で $f'' \geq 0$ である。また純虚数方向に対しては $(s-s^*)^2$ が負になるので、 $f(s)$ の値は減少する。従って s^* が確かに鞍点であることが分かる。(2) の被積分関数の値が最も急激に減少するのは $(s-s^*)^2 < 0$ 、すなわち $s-s^*$ が純虚数の方向であり、これを iy とおく。すると (2) から

$$\begin{aligned} W(R) &\simeq \int_{s^*-e}^{s^*+e} e^{Nf(s)} ds \\ &= e^{Nf(s^*)} \int_{-e}^e \exp \left(-\frac{N}{2} f''(s^*) y^2 \right) dy \\ &\sim e^{i\pi/2} \left(\frac{2\pi}{N f''(s^*)} \right)^{1/2} e^{Nf(s^*)} \\ &\sim \exp \left[-\frac{3R^2}{2Na^2} \left(1 + \frac{3}{10} \left(\frac{R}{Na} \right)^2 + \frac{33}{175} \left(\frac{R}{Na} \right)^4 + \dots \right) \right] \end{aligned}$$

となる。よって $C_1 = \frac{3}{10}, C_2 = \frac{33}{175}$ である。

(2) バネビーズモデル

$$\begin{aligned} W(\vec{R}) &= \int \prod_{j=1}^N d\vec{l}_j w(\vec{l}_j) \delta(\vec{R} - \sum_{j=1}^N \vec{l}_j) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \left(\int d^3l \left(\frac{2}{3} \pi a^2 \right) \exp\left(-i\vec{k} \cdot \vec{l} - \frac{3l^2}{2a^2}\right) \right)^N \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp\left(i\vec{k} \cdot \vec{R} - \frac{Nk^2}{6} a^2\right) \\ &= \left(\frac{3}{2\pi N a^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2N a^2}\right) \end{aligned}$$

よって $C_1 = C_2 = 0$ である。

(3) 格子モデル

格子間隔 a の三次元格子で考える。 α ($\alpha = x, y, z$) 軸上で正の方向へ $m_\alpha a$ 、負の方向へ $(n_\alpha - m_\alpha)a$ だけ動いたとすると、末端間ベクトル $\vec{R}(R_\alpha)$ は

$$R_\alpha = (2m_\alpha - n_\alpha)a$$

と書ける。ただし $N = \sum_\alpha n_\alpha, 0 \leq m_\alpha \leq n_\alpha$ を満たす。この時分配関数は

$$Z(\vec{n}, \vec{m}) = \left(\frac{1}{6}\right)^N \frac{N!}{\prod_\alpha [m_\alpha! (n_\alpha - m_\alpha)!]}$$

となる。 \vec{R} で書くと

$$Z(\vec{R}) = \left(\frac{1}{6}\right)^N \frac{N!}{\prod_\alpha \left[\left(\frac{n_\alpha + R_\alpha/a}{2}\right)! \left(\frac{n_\alpha - R_\alpha/a}{2}\right)! \right]}$$

となる。この表式の対数を取りスターリンの公式を使うと

$$\ln Z(\vec{R}) = \sum_{\alpha=x,y,z} \left[\frac{N}{3} \ln \frac{N}{3} + \frac{n_\alpha - R_\alpha/a}{2} \ln \frac{n_\alpha - R_\alpha/a}{2} - \frac{n_\alpha + R_\alpha/a}{2} \ln \frac{n_\alpha + R_\alpha/a}{2} - N \ln Z \right]$$

となる。等方性より $n_\alpha \simeq \frac{N}{3}, R_\alpha^2 \simeq \frac{R^2}{3}, (\alpha = x, y, z)$ であるから、これを上式に代入し、 R/Na で展開すると

$$\ln Z(\vec{R}) = -\frac{3R^2}{2Na^2} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{R}{Na} \right)^2 + \frac{3}{5} \left(\frac{R}{Na} \right)^4 + \dots \right]$$

が得られる。よって $C_1 = \frac{1}{2}, C_2 = \frac{3}{5}$ である。

(注) (2), (3) は (1) と同じラプラス変換をほどこすと

$$\tilde{W}(s) = \begin{cases} \exp\left\{\frac{1}{6}(as)^2\right\} & (\text{BOS}) \\ 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \cosh as_\alpha & (\text{LM}) \end{cases}$$

となるから、これを逆変換して求めるとよい。

問題3 ガウス鎖の性質⁴⁾

(1) $P_0(\vec{S}_i) \equiv \langle \delta(\vec{S}_i - \vec{x}_i + \vec{x}_G) \rangle_0, \langle \vec{S}_i^2 \rangle_0$ を求めよ。

(解) 定義より

$$\begin{aligned}\vec{x}_G - \vec{x}_i &= \frac{1}{n+1} \sum_{j=0}^n \vec{x}_j - \vec{x}_i \\ &= \frac{1}{n+1} \sum_{j=0}^n \vec{r}_{ij} \\ &= \frac{1}{n+1} \left[- \sum_{j=0}^{i-1} (j+1) \vec{r}_{j,j+1} + \sum_{j=i}^{n-1} (n-j) \vec{r}_{j,j+1} \right]\end{aligned}$$

と書ける。従って、

$$\begin{aligned}P_0(\vec{S}_i) &= \langle \delta(\vec{S}_i - \vec{x}_i + \vec{x}_G) \rangle_0 \\ &= \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{\frac{3n}{2}} \int d\vec{r}_{01} \cdots \int d\vec{r}_{n-1,n} \exp \left[- \frac{3}{2a^2} (\vec{r}_{01}^2 + \cdots + \vec{r}_{n-1,n}^2) \right] \\ &\quad \times \delta \left(\vec{S}_i - \frac{- \sum_{j=0}^{i-1} (j+1) \vec{r}_{j,j+1} + \sum_{j=i}^{n-1} (n-j) \vec{r}_{j,j+1}}{n+1} \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{S}_i) \\ &\quad \times \left\{ \prod_{j=0}^{i-1} \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{3}{2a^2} (\vec{r}_{j,j+1} + i \frac{(j+1)a^2}{3(n+1)} \vec{k})^2 - \frac{(j+1)^2 a^2}{6(n+1)^2} \vec{k}^2 \right] \right\} \\ &\quad \times \left\{ \prod_{j=i}^{n-1} \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{3}{2a^2} (\vec{r}_{j,j+1} - i \frac{(n-j)a^2}{3(n+1)} \vec{k})^2 - \frac{(n-j)^2 a^2}{6(n+1)^2} \vec{k}^2 \right] \right\} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp \left[-i\vec{k} \cdot \vec{S}_i - \frac{a^2}{6(n+1)^2} \left(\sum_{j=0}^{i-1} (j+1)^2 + \sum_{j=i}^{n-1} (n-j)^2 \right) \vec{k}^2 \right]\end{aligned}$$

ここで、

$$A_i \equiv \frac{1}{(n+1)^2} \left[\sum_{j=0}^{i-1} (j+1)^2 + \sum_{j=i}^{n-1} (n-j)^2 \right]$$

と定義しよう。このとき、 A_i を用いると、 $P_0(\vec{S}_i)$ は、

$$\begin{aligned}P_0(\vec{S}_i) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp \left(-i\vec{k} \cdot \vec{S}_i - \frac{a^2 A_i}{6} \vec{k}^2 \right) \\ &= \left(\frac{3}{2\pi a^2 A_i} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{3\vec{S}_i^2}{2a^2 A_i} \right]\end{aligned}$$

のようにあらわせる。したがって、

$$\begin{aligned}\langle \vec{S}_i^2 \rangle_0 &= \left(\frac{3}{2\pi a^2 A_i} \right)^{3/2} \int d\vec{S}_i \vec{S}_i^2 \exp \left[- \frac{3\vec{S}_i^2}{2a^2 A_i} \right] \\ &= a^2 A_i\end{aligned}$$

となり、 $\langle \vec{S}^2 \rangle_0$ は、

$$\begin{aligned}\langle \vec{S}^2 \rangle_0 &= \left\langle \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \vec{S}_i^2 \right\rangle_0 \\ &= \frac{a^2}{n} \sum_{i=1}^n A_i \\ &= \frac{1}{6} n a^2\end{aligned}$$

であることがわかる。

(注)

$$A_i = \frac{1}{3} n \left(1 - \frac{3i(n-i)}{n^2} \right)$$

である。

$$\vec{S}_i = \sum_{j=1}^n \varphi_{ij} \vec{l}_j$$

$$\varphi_{ij} = \theta(i-j) + \frac{j}{n+1} - 1$$

$$(\theta(x) = 1 \text{ for } x \geq 0, = 0 \text{ for } x < 0)$$

と書けるので、公式

$$\left\langle \prod_{i=1}^t \delta(\vec{\Phi}_i - \sum_{j=1}^n \varphi_{ij} \vec{l}_j) \right\rangle_0 = \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3t/2} \frac{1}{(\text{Det} \hat{C})^{3/2}} \exp \left(-\frac{3}{2a^2} \sum_{l,m=1}^t C_{lm}^{-1} \vec{\Phi}_l \cdot \vec{\Phi}_m \right)$$

を利用すればよい。ここで行列 \hat{C} は

$$C_{lm} \equiv \sum_{i=1}^n \varphi_{li} \varphi_{mi}$$

で定義されている。

(2) 次式で定義される $P_0(\vec{S}_i | \vec{R})$ を求めよ⁷⁾。

$$P_0(\vec{S}_i | \vec{R}) \equiv \langle \delta(\vec{R} - \sum_j \vec{l}_j) \delta(\vec{S}_i - \vec{x}_i + \vec{x}_G) \rangle_0 / \langle \delta(\vec{R} - \sum_j \vec{l}_j) \rangle_0$$

(解)

$$\begin{aligned}& \langle \delta(\vec{R} - \sum_{j=1}^n \vec{l}_j) \rangle_0 \\ &= \langle \delta(\vec{R} - \sum_{j=1}^{n-1} \vec{r}_{j,j+1}) \rangle_0 \\ &= \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{\frac{3n}{2}} \int d\vec{r}_{01} \cdots \int d\vec{r}_{n-1,n} \exp \left[-\frac{3}{2a^2} (\vec{r}_{12}^2 + \cdots + \vec{r}_{n-1,n}^2) \right] \\ & \times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp \left[-i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \sum_{j=0}^{n-1} \vec{r}_{j,j+1}) \right] \\ &= \left(\frac{3}{2\pi n a^2} \right)^{2/3} \exp \left[-\frac{3R^2}{2n a^2} \right]\end{aligned}$$

また

$$\begin{aligned}
& \langle \delta(\vec{R} - \sum_j \vec{l}_j) \delta(\vec{S}_i - \vec{x}_i + \vec{x}_G) \rangle_0 \\
&= \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{\frac{3n}{2}} \int d\vec{r}_{01} \cdots \int d\vec{r}_{n-1,n} \exp \left[-\frac{3}{2a^2} (\vec{r}_{01}^2 + \cdots + \vec{r}_{n-1,n}^2) \right] \\
&\times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp \left[-i\vec{k} \cdot \left(\vec{R} - \sum_{j=0}^{n-1} \vec{r}_{j,j+1} \right) \right] \\
&\times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{P} \exp \left[-i\vec{P} \cdot \left(\vec{S}_i - \frac{-\sum_{j=0}^{i-1} (j+1) \vec{r}_{j,j+1} + \sum_{j=i}^{n-1} (n-j) \vec{r}_{j,j+1}}{n+1} \right) \right] \\
&= \frac{1}{(2\pi)^6} \int d\vec{k} \int d\vec{P} \exp (-i\vec{k} \cdot \vec{R} - i\vec{P} \cdot \vec{S}_i) \\
&\times \exp \left[-\frac{a^2}{6} \left\{ n\vec{k}^2 + \frac{2}{n+1} \left(-\sum_{j=0}^{i-1} (j+1) + \sum_{j=i}^{n-1} (n-j) \right) \vec{k} \cdot \vec{P} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{(n+1)^2} \left(\sum_{j=0}^{i-1} (j+1)^2 + \sum_{j=i}^{n-1} (n-j)^2 \right) \vec{P}^2 \right\} \right]
\end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
A_i &\equiv \frac{1}{(n+1)^2} \left[\sum_{j=0}^{i-1} (j+1)^2 + \sum_{j=i}^{n-1} (n-j)^2 \right] \\
B_i &\equiv \frac{1}{n+1} \left[-\sum_{j=0}^{i-1} (j+1) + \sum_{j=i}^{n-1} (n-j) \right]
\end{aligned}$$

とおくと、

$$\begin{aligned}
& \langle \delta(\vec{R} - \sum_j \vec{l}_j) \delta(\vec{S}_i - \vec{x}_i - \vec{x}_G) \rangle_0 \\
&= \frac{1}{(2\pi)^6} \int d\vec{k} \int d\vec{P} \exp (-i\vec{k} \cdot \vec{R} - i\vec{P} \cdot \vec{S}_i) \\
&\times \exp \left[-\frac{a^2}{6} \{ n\vec{k}^2 + 2B_i \vec{k} \cdot \vec{P} + A_i \vec{P}^2 \} \right] \\
&= \left(\frac{3}{2\pi a^2 A_i} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3\vec{S}_i^2}{2a^2 A_i} \right] \\
&\times \left(\frac{3A_i}{2\pi a^2 n(A_i - \frac{B_i^2}{n})} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3A_i(\vec{R} - \frac{B_i}{A_i} \vec{S}_i)^2}{2a^2 n(A_i - \frac{B_i^2}{n})} \right]
\end{aligned}$$

よって、 A_i, B_i を用いると、 $P_0(\vec{S}_i|\vec{R})$ は

$$P_0(\vec{S}_i|\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi a^2 (A_i - \frac{B_i^2}{n})} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3(\vec{S}_i - \frac{B_i}{n} \vec{R})^2}{2a^2 (A_i - \frac{B_i^2}{n})} \right]$$

となる。

(注)

$$\vec{\Phi}_1 = \vec{R}, \vec{\Phi}_2 = \vec{S}_i$$

であるから

$$C_{11} = n, C_{12} = C_{21} = -\frac{1}{2}(n - 2i), C_{22} = \frac{n}{12} + \frac{1}{4n}(n - 2i)^2.$$

公式を使って

$$P_0(\vec{S}_i|\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi(na^2/12)}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{3\vec{L}_i^2}{2(na^2/12)}\right\},$$

$$\vec{L}_i \equiv \vec{S}_i - \frac{1}{2n}(n - 2i)\vec{R}.$$

(3) structure factor $g_0(\vec{q})$ を求めよ^{3),4)}。

(解)

$$\begin{aligned} g_0(\vec{q}) &\equiv \int d\vec{r} g_0(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{n} \sum_{ij} \langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{ij}} \rangle_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{ij}} \rangle_0 &= \langle \exp[-i \sum_{\alpha=x,y,z} q_\alpha r_{ij\alpha}] \rangle_0 \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} q_\alpha^2 \langle r_{ij\alpha}^2 \rangle_0\right] \\ &= \exp\left[-\frac{a^2 q^2}{6} |i - j|\right] \end{aligned}$$

したがって、structure factor $g_0(\vec{q})$ は、

$$\begin{aligned} g_0(\vec{q}) &= \frac{1}{n} \sum_{ij} \exp\left[-\frac{a^2 q^2}{6} |i - j|\right] \\ &= \frac{1}{n} \int_0^n di \int_0^n dj \exp\left[-\frac{a^2 q^2}{6} |i - j|\right] \\ &= nf\left(\frac{na^2}{6} q^2\right) \end{aligned}$$

ただし、

$$f(x) = \frac{2}{x^2}(e^{-x} - 1 + x)$$

である。

(注) $f(x)$ は Debye 関数と呼ばれている。

ノート作成者注: 問題 3 (1) (2) の解で得られた表式で $n \gg 1$ を用いて近似すると、(注) に与えられている表式に一致する。

問題 4 . プロブモデルで散乱関数²⁹⁾

$$g_0(\vec{q}) = \frac{1}{n} \sum_{i < j} \langle \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle \simeq \frac{1}{n} \sum_{i < j} \exp\left(-\frac{q^2}{6} \langle r_{ij}^2 \rangle\right)$$

を求めよ。

(解)

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n} \sum_{i < j} \langle \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle \\ & \simeq \frac{1}{n} \int_0^n dj \int_0^j di \exp\left[-\frac{q^2}{6} \langle r_{ij}^2 \rangle\right] \\ & = \frac{1}{n} \left\{ \int_0^{g_r} dj \int_0^j dl \exp\left[-\frac{q^2}{6} a^2 l\right] \right. \\ & \quad + \int_{g_r}^n dj \int_{g_r}^j dl \exp\left[-\frac{q^2}{6} a^2 g_r^{1-2\nu} l^{2\nu}\right] \\ & \quad \left. + \int_{g_r}^n dj \int_0^{g_r} dl \exp\left[-\frac{q^2}{6} a^2 l\right] \right\} \end{aligned}$$

ここで $l \equiv j - i$ と置いた。右辺第一項、第三項の積分はそれぞれ

$$\begin{aligned} & \int_0^{g_r} dj \int_0^j di \exp\left[-\frac{q^2}{6} \langle r_{ij}^2 \rangle\right] \\ & = \frac{\exp\left(-\frac{a^2 g_r q^2}{6}\right) - 1 + \frac{a^2 g_r q^2}{6}}{\left(\frac{a^2}{6} q^2\right)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int_{g_r}^n dj \int_0^{g_r} dl \exp\left[-\frac{q^2}{6} a^2 l\right] \\ & = (n - g_r) \frac{1 - \exp\left(-\frac{a^2 g_r q^2}{6}\right)}{\frac{a^2 q^2}{6}} \end{aligned}$$

となる。また第二項を次のように書き直して置く。

$$\begin{aligned} & \int_{g_r}^n dj \int_{g_r}^j dl \exp\left[-\frac{q^2}{6} a^2 g_r^{1-2\nu} l^{2\nu}\right] \\ & = \frac{n g_r}{2\nu} \left(\frac{6}{a^2 g_r q^2}\right)^{1/2\nu} \int_{g_r/n}^1 dp \int_{t_1}^{t_2} dt \exp t^{\frac{1}{2\nu}-1} e^{-t} \end{aligned}$$

ここで

$$p \equiv j/n, \quad t \equiv \frac{a^2 g_r q^2}{6} \left(\frac{l}{g_r}\right)^{2\nu}$$

とし、また

$$t_1 = \frac{a^2 g_r q^2}{6}, \quad t_2 = \frac{a^2 g_r q^2}{6} \left(\frac{n p}{g_r}\right)^{2\nu}$$

である。従って

$$g(\vec{q}) = n \left[\left(\frac{g_r}{n} \right)^2 f \left(\frac{a^2 g_r q^2}{6} \right) + \frac{g_r}{n} \left(1 - \frac{g_r}{n} \right) g \left(\frac{a^2 g_r q^2}{6} \right) + \frac{g_r}{n} \frac{1}{2\nu} \left(\frac{6}{a^2 g_r q^2} \right)^{1/2\nu} h \left(\frac{a^2 g_r q^2}{6}, \frac{g_r}{n} \right) \right]$$

ここで

$$f(x) = \frac{e^x - 1 + x}{x^2}$$

$$g(x) = \frac{1 - e^{-x}}{x}$$

$$h(x, \alpha) = \int_{\alpha}^1 dp \int_x^{x(p/\alpha)^{2\nu}} dt t^{\frac{1}{2\nu}-1} e^{-t}$$

である。 $h(x, \alpha)$ は、 α の単調減少関数で

$$0 \leq h(x, \alpha) < \Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right), (0 \leq \alpha \leq 1)$$

を満たす。等号は $\alpha = 1$ の時成立する。

$n = g_r \gg 1$ の場合は

$$g(\vec{q}) = n f \left(\frac{a^2 g_r q^2}{6} \right)$$

となりガウス鎖の結果と一致する。

$n \gg g_r = 1$ の場合は

$$g(\vec{q}) = \frac{1}{2\nu} \left(\frac{6}{a^2 q^2} \right)^{1/2\nu} h \left(\frac{a^2 q^2}{6}, \frac{1}{n} \right)$$

$$\propto q^{-1/\nu}$$

となる。 $\nu = 3/5$ を使えば

$$g(q) \sim q^{-3/5}$$

となる。

問題 5. 表面席数で考えた R_{jk} を使って、 ΔS_{mix} を求めよ。(z に依存する。)¹⁾

(解) 表面席数で考えた R_{jk} は

$$R_{jk} = \frac{z(N - jn - k)}{zN - 2(n-1)j - 2(k-1)} = \frac{z}{2} \frac{N - jn - k}{\frac{zN}{2} - (n-1)j - (k-1)}$$

であるから、

$$\prod_{k=1}^{n-1} R_{jk} = \left(\frac{z}{2} \right)^{n-1} \frac{(N - jn - 1)!}{(N - n(j+1))!} \frac{\left(\frac{zN}{2} - (n-1)(j+1) \right)!}{\left(\frac{zN}{2} - (n-1)j \right)!}$$

となる。よって

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{1}{N_1!} \prod_{j=0}^{n-1} \nu_{j+1} \\ &= \left(\frac{\delta_{max}}{\sigma}\right)^{N_1} \frac{1}{N_1!} \prod_{j=0}^{N_1-1} (N-jn) \prod_{k=1}^{n-1} R_{jk} \\ &= \left(\frac{\delta_{max}}{\sigma}\right)^{N_1} \frac{1}{N_1!} \left(\frac{z}{2}\right)^{N_1(n-1)} \prod_{j=0}^{N_1-1} \frac{(N-jn)!}{(N-n(j+1))!} \frac{\left(\frac{zN}{2} - (n-1)(j+1)\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - (n-1)j\right)!}\end{aligned}$$

ここで、

$$A \equiv \left(\frac{\delta_{max}}{\sigma}\right)^{n_1} \frac{1}{N_1!} \left(\frac{z}{2}\right)^{N_1(n-1)}$$

$$B_j \equiv (N-jn)!$$

$$C_j \equiv \left(\frac{zN}{2} - (n-1)j\right)!$$

と定義すれば

$$\begin{aligned}\Omega &= A \frac{B_0}{B_1} \frac{B_1}{B_2} \dots \frac{B_{N_1-1}}{B_{N_1}} \frac{C_1}{C_0} \frac{C_2}{C_1} \dots \frac{C_{N_1}}{C_{N_1-1}} \\ &= A \frac{B_0}{B_{N_1}} \frac{C_{N_1}}{C_0} \\ &= A \frac{N!}{N_0!} \frac{\left(\frac{zN}{2} - (n-1)N_1\right)!}{\left(\frac{zN}{2}\right)!}\end{aligned}$$

と書ける。よって

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= N \left\{ \frac{\phi_1}{n} \ln \left(\frac{n\delta_{max}}{\sigma} \right) - \phi_0 \ln \phi_0 \right. \\ &\quad \left. - \frac{\phi_1}{n} \ln \phi_1 + \frac{z}{2} \left(1 - \frac{2n-1}{z} \phi_1 \right) \ln \left(1 - \frac{2n-1}{z} \phi_1 \right) \right\}\end{aligned}$$

となるので ΔS_{mix} は

$$\begin{aligned}\Delta S_{mix} &= S(N_0, N_1) - S(N_0, 0) - S(0, N_1) \\ &= k_B N \left\{ -\phi_0 \ln \phi_0 - \frac{\phi_1}{n} \ln \phi_1 \right. \\ &\quad \left. + \frac{z}{2} \left(1 - \frac{2n-1}{z} \phi_1 \right) \ln \left(1 - \frac{2n-1}{z} \phi_1 \right) - \frac{z}{2} \phi_1 \left(1 - \frac{2n-1}{z} \phi_1 \right) \ln \left(1 - \frac{2n-1}{z} \phi_1 \right) \right\}\end{aligned}$$

となる。

問題 6. 星型高分子 (f 本ただし、 $f \leq z$) における ΔS_{mix} を求めよ。

(解)

$$N = N_0 + nN_1$$

$$n = fm + 1$$

$$\nu_{j+1} = \frac{1}{\sigma^*} (N-jn) \prod_{i=1}^f \eta_{ij}$$

である。ここで、

$$\sigma^* = \begin{cases} f! & \text{対称 } (f \geq 2) \\ 2 & \text{対称 } (f = 1) \\ 1 & \text{非対称} \end{cases}$$

とする。このとき、

$$\begin{aligned} \eta_{ij} &= [z - (i - 1)] R_{ij1} \prod_{k=2}^m [(z - 1) R_{ijk}] \\ &= (z - i + 1)(z - 1)^{m-1} \prod_{k=1}^m R_{ijk} \end{aligned}$$

であるから、

$$\nu_{j+1} = \frac{1}{\sigma^*} (N - jn) \delta_{max}^* \prod_{i=1}^f \prod_{k=1}^m R_{ijk}$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned} \delta_{max}^* &\equiv (z - 1)^{f(m-1)} \prod_{i=1}^f (z - i + 1) \\ &= (z - 1)^{f(m-1)} \times \frac{z!}{(z - f)!} \end{aligned}$$

とおいた。 $R_{ijk} \simeq 1 - \frac{jn}{N}$ とすると

$$\prod_{i=1}^f \prod_{k=1}^m R_{ijk} = (1 - \frac{jn}{N})^{fm}$$

となる。従って、

$$\begin{aligned} \nu_{j+1} &= \frac{\delta_{max}^*}{\sigma^*} (N - jn) (1 - \frac{jn}{N})^{fm} \\ &= \frac{\delta_{max}^*}{\sigma^*} N (1 - \frac{jn}{N})^n \end{aligned}$$

となり、

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{N_1!} \prod_{j=0}^{N_1-1} \nu_{j+1} \\ &= \left(\frac{\delta_{max}^*}{\sigma^*} \right)^{N_1} \frac{N^{N_1}}{N_1!} \prod_{j=0}^{N_1-1} \left\{ \left(1 - \frac{jn}{N} \right)^n \right\} \\ &= \left(\frac{\delta_{max}^*}{\sigma^*} \right)^{N_1} \frac{N^{N_1}}{N_1!} \left(\frac{n}{N} \right)^{nN_1} \left[\prod_{j=0}^{N_1-1} \left(\frac{N}{n} - j \right) \right]^n \end{aligned}$$

を得る。 Ω の表式からわかるように、星型高分子の ΔS_{mix} は一本の鎖の ΔS_{mix} と等しく、

$$\Delta S_{mix} = -Nk_B (\phi_0 \ln \phi_0 + \frac{\phi_1}{n} \ln \phi_1)$$

である。

(注) R_{ijk} に表面席数の表式を用いると ΔS_{mix} に違いが表れるか。実験では同一分子量で比較すると星型高分子の方がより高濃度、低温度のところに臨界点が現れる。

問題 7. 多成分系で $\Delta\mu_i$ を求めよ¹⁾。

(解)

$$\beta\Delta F_{mix} = N\left[\sum_i \frac{\phi_i}{n_i} \ln \phi_i + \sum_{i<j} \chi_{ij} \phi_i \phi_j\right]$$

ここで、

$$N = \sum_i n_i N_i, \quad \phi_i = \frac{n_i N_i}{N}$$

の関係があるので、 ΔF_{mix} は

$$\begin{aligned} \beta\Delta F_{mix} &= N\left[\sum_j \frac{N_j}{N} \ln \frac{n_j N_j}{N} + \sum_{j<k} \chi_{jk} \frac{n_j N_j}{N} \frac{n_k N_k}{N}\right] \\ &= \sum_j N_j \ln \frac{n_j N_j}{N} + \sum_{j<k} \chi_{jk} n_j n_k \frac{N_j N_k}{N} \end{aligned}$$

とかきかえられる。したがって、 $\Delta\mu_i$ は

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_i &= \beta\left(\frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial N_i}\right)_{T, N_j (j \neq i)} \\ &= \ln \frac{n_i N_i}{N} + N_i \frac{1}{N_i} - \sum_j N_j \frac{n_i}{N} + \sum_{j \neq i} \chi_{ij} n_i n_j \frac{N_j}{N} - n_i \sum_{j<k} \chi_{jk} \frac{n_j N_j}{N} \frac{n_k N_k}{N} \\ &= \ln \frac{n_i N_i}{N} + \sum_{j \neq i} \frac{n_j - n_i}{n_j} \frac{n_j N_j}{N} + n_i \left\{ \sum_{j \neq i} \chi_{ij} \frac{n_j N_j}{N} - \sum_{j<k} \chi_{jk} \frac{n_j N_j}{N} \frac{n_k N_k}{N} \right\} \end{aligned}$$

となる。 ϕ_i を用いて表すと、

$$\beta\Delta\mu_i = \ln \phi_i + \sum_{j \neq i} \frac{n_j - n_i}{n_j} \phi_j + n_i \left\{ \sum_{j \neq i} \chi_{ij} \phi_j - \sum_{j<k} \chi_{jk} \phi_j \phi_k \right\}$$

を得る。

参考文献

ここでは成書、レビューを中心に参考文献を挙げることにし、オリジナルの論文は特定のものを除き引用していない。

まず和書及び翻訳のあるものとしては

- 1) P. J. Flory, " Principles of Polymer Chemistry ", Cornell Univ. Press, 1953
P. J. フローリ著 『高分子化学』上下 岡、金丸共訳 丸善
- 2) P. J. Flory, " Statistical Mechanics of Chain Molecules ", John Wiley & Sons , 1969
P. J. フローリ著 『鎖状分子の統計力学』 安部明廣訳 培風館
1971
- 3) P. G. de Gennes, " Scaling Concepts in Polymer Physics ", Cornell Univ. Press,
1979
ド・ジャン 『高分子の物理学—スケーリングを中心にして—』
久保亮五監修、高野、中西共訳 吉岡書店 1984
- 4) 斉藤信彦著 『高分子物理学』 裳華房 S42 改訂3版
- 5) M. Gordon, " High Polymers - Structure and Physical Properties - ", Iliffe Books
Ltd. 1963
M. ゴードン著 『高分子概論』 植松、植松共訳 培風館 1970
- 6) L. R. G. Treloar, " Introduction to Polymer Science ", Wykeham Publications (London) Ltd. 1970
L. R. G. トレロア著 『高分子科学入門』 塩川、増田共訳
共立出版 1973
- 7) 倉田道夫著 『高分子工業化学 III』 近代工業化学 18 朝倉
書店 S50
- 8) 鶴田禎二、中島章夫編 『高分子の化学』 岩波講座 現代化学
10 岩波 1979

- 9) 萩野一善著 『高分子溶液物性』 サイエンスラブラリ化学 10
サイエンス社 1980
- 10) 高分子学会編 『高分子科学の基礎』 東京化学同人 1978
- 11) 中島章夫、細野正夫共著、『高分子の分子物性』上、下 化学同人 1969
- 12) 土田英俊 『高分子の科学』 培風館 1975
- 13) 村橋俊介、藤田博、野桜俊一編著、『高分子化学』 第3版 共立出版 1983
- 14) 山本三三三 『レオロジー』 新物理学進歩シリーズ8 槇書店 1964
- 15) 山本三三三 『物体の変形学』 高分子のエッセンスとトピックス 化学同人 1985
- 16) トボルスキー 『高分子の物性と構造』 東京化学同人 1965
A. V. Tobolsky 著、村上、高橋、中村訳
- 17) J. D. フェリー 『高分子の粘弾性』 祖父江他訳 東京化学同人 1964
- 18) 近藤保 『現代コロイド化学』 三共出版(株) 1980
- 19) B. ヤーゲソンス、M. E. ストラウマニス 『コロイド化学』 玉虫文一監訳 培風館 1967
次に洋書では
- 20) L. H. Sperling, "Introduction to PHYSICAL POLYMER SCIENCE", John Wiley & Sons, Inc. 1986
- 21) Fred W. Billmeyer Jr., "Textbook of Polymer Science" 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc. 1984
- 22) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publisher 1971

- 23) Ed. by W. C. Forsman, " Polymer in Solution ", Plenum Press 1986
- 24) R. T. Bailey, A. M. North and R. A. Pethrick, " Molecular Motion in High Polymers ", Clarendon Press 1981
- 25) M. Doi and S. F. Edwards, " The Theory of Polymer Dynamics ", Clarendon Press 1986
- 26) R. D. Vold and M. J. Vold, " Colloid and Interface Chemistry ", Addison-Wesley Pub. Com., Inc. 1983
- レビュー論文、総合報告、モノグラフでは
- 27) 三宅、近久、土井編 新編物理学論文選集 高分子物性II 日本物理学会 1979
- 28) I. M. Lifshitz et al., Rev. Mod. Phys. 50 (1978) 683-713
- 29) M. Daoud et al., Macromolecules 8 (1975) 804-818
- 30) " Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions ", D. H. Napper, Academic Press 1983
- 31) " Microdomains in Polymer Solutions ", ed. by Paul Dubin, Polymer Science and Technology 30 (Plenum Press 1985)
- 32) " Cyclic Polymers ", ed. by J. A. Semlyen, Elsevier Applied Science Pub. LTD 1986
- 33) " Polymers, Liquid Crystals, and Low-Dimensional Solids ", ed. by N. March and M. Tosi, Plenum Press 1984
- 34) " Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid state ", ed. by R. A. Pethrick and R. W. Richards, NATO ad. study Series C D. Reidel Pub. Com. 1982
- 35) " Micellization, Solubilization, and Microemulsions " Vol.I,II, ed. by K. L. Mittal, Plenum Press 1977

- 36) " Physics of Amphiphiles : Micelles, Vesicles and Microemulsions ", ed. by V. Degiorgio and M. Corti, North-Holland 1985 (Int. School of Physics « Enrico Fermi » XC)
- 37) F.Tanaka, *Macromolecules* **22**(1989)1988; **23**(1990)3784; 3790
F.Tanaka and A.Matsuyama, *Phys.Rev.Lett.* **62**(1989)2759
A.Matsuyama and F.Tanaka, *Phys.Rev.Lett.* **65**(1990)341

高分子物理専攻の院生にとっては 1), 3), 4) は必読書。7) は static な物性を中心にした専門的内容で徹底した記述があり研究者向きである。dynamics については 25) に最近の成果がまとめられている。